# 日本水産学会誌

第二十二巻 第六號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 22, No. 6, 1956

DEC 1956
LIBRARY
POFI
FISH & WILDLIFE
SERVICE

目　　次

試料の長さが網糸の破断強度及び伸びに及ぼす影響……本多勝司……325
網地の磨耗……本多勝司……328
標識放流によるクジラ資源量の推定……田中昌一……330
マイワシ及びカタクチイワシの経年漁獲量の推算
—イワシ加工品生産高を利用して—……栗田　晋・田中千代子……333
水産製品の物理化学的研究—Ⅶ.
濃厚塩溶液中のアルギン酸ソーダの膨潤（英文）……岸本　昭・藤田　博……343
蒲鉾形成能を持つ乾燥魚肉を得させるための〃イオン性支柱〃—Ⅰ.
本着想の紹介並びに予備実験の成績……平野　弘……354
タラバガニ卵脂質の生化学的研究—Ⅰ.
未受精卵のアセトン可溶部の脂肪酸及び不鹸化物……五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男……358
タラバガニ卵脂質の生化学的研究—Ⅱ.
受精卵のアセトン可溶部の脂肪酸及び不鹸化物……五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男……363
魚体成分の抗菌作用—Ⅸ.
酸化サメ肝油の抗菌作用とチオバービイトリック酸化との関係（英文）……豊水正道……368
貝類廃棄部の利用に関する研究—Ⅴ.
鶏の生長及び産卵に及ぼすタイラギ内臓液化物の効果……富山哲夫・米　康夫
原田悠三・加藤嘉太郎・岡本正夫・山岡　誠・小郷武夫
内田正五郎・加藤五郎・村上幸雄・田中佐朔・松尾新一……374
深海産鮫類肝油の利用に関する研究—Ⅻ.
Squalene 重合物の製造（其の1）酸性白土を触媒とせる場合
……東　秀雄・井関重夫・浅野基明……378
水産物の油焼防止に関する研究—Ⅷ.
BHTによる新巻サケの油焼防止について……外山健三・山口典之・猿谷九万……383
雑　　録……386

昭和三十一年

日本水産学会

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

# CONTENTS

*Influence of the length of test piece on the breaking strength and elongation of netting cord ····· Katuji HONDA ····· 325

*Wearing test of net ····· Katuji HONDA ····· 328

*Estimation of whale population on the basis of tagging experiments ····· Syoichi TANAKA ····· 330

*Estimation of annual catches of sardine and anchovy in Japan, 1926-50 —Using the amounts of processed *iwashi* products— Susumu KURITA and Chiyoko TANAKA ····· 338

Studies on physico-chemical properties of marine products and related substances—Ⅶ. Swelling of sodium alginate gels in concentrated salt solutions ····· Akira KISHIMOTO and Hiroshi FUJITA ····· 348

*"Ionic braces" for allowing us to prepare dried fish with *kamaboko*-forming potence—Ⅰ. Presentation of the idea along with the test results ····· Hiroshi HIRANO ····· 354

*Biochemical studies on the egg lipids of crab, *Paralithodes camtschatica*—Ⅰ. Fatty acids and unsaponifiable matter of acetone-soluble lipids of the unfertilized eggs ····· Hisano IGARASHI, Koichi ZAMA and Muneo KATADA ····· 358

*Biochemical studies on the egg lipids of crab, *Paralithodes camtschatica*—Ⅱ. Fatty acids and unsaponifiable matter of acetone-soluble lipids of the fertilized eggs ····· Hisanao IGARASHI, Koichi ZAMA and Muneo KATADA ····· 363

Studies on the antibiotic action of fish components—Ⅸ. The relation between the antibiotic action of the autoxidized shark liver oil and thiobarbituric acid value ····· Masamichi TOYOMIZU ····· 368

*Studies on utilization of wastes in processing shell-fish—Ⅴ. The effect of viscera-extract of *Atrina pectinata japonica* on chick growth and egg production ····· Tetuo TOMIYAMA, Yasuo YONE, Yuzo HARADA, Yoshitaro KATO, Masao OKAMOTO, Makoto YAMAOKA, Takeo KOYANAGI, Shogoro UCHIDA, Goro KATO, Yukio MURAKAMI, Sasaku TANAKA and Shin-ichi MATUO ····· 374

*Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—Ⅻ. Preparation of polymerized product from squalene Ⅰ. Polymerization of squalene using acid clay as catalyst ····· Hideo HIGASHI, Shigeo ISEKI and Motoaki ASANO ····· 378

*The protection method of marine products from their deterioration due to the oxidation of oil—Ⅶ. The protection of *aramaki* (a sort of mildly salted salmon) by BHT from their deterioration due to the oxidation of oil ····· Kenzo TOYAMA, Noriyuki YAMAGUCHI and Kuman SARUYA ····· 383

* In Japanese with synopsis in English.

---

**All communications and publications should be addressed to :**
**Japanese Society of Scientific Fisheries c/o Tokaiku Suisan Kenkyujo Tsukishima, Kyobashi, Tokyo, Japan.**

# 編集部から投稿者へ御願い

編集長 松 江 吉 行

編集の現況を御伝えして，投稿に関し色々の点で御協力を御願い致します。

現在，受付けた原稿は2人以上の編集役員が回覧し，もし誤り等の個所があつた場合には，著者校正の際に訂正してもらうよう連絡していますが，校正の時の訂正では無理と認められるものでは，原稿を返送して訂正を御願いすることにしています。

一部にでもこのような原稿があると，編集部として手数がかかるだけではなく，掲載が遅れることになりまた神経を使うことも並大抵ではありません。原稿をなるべく完全なものにして投稿されるよう要望する次第です。

最近の編集の経験から，特に問題が多かつたのは次の点です。

1. 投稿規定が守られていないこと。
2. 英文サマリー，図表の英文説明に誤りが多いこと。
3. 一貫した内容の論文を無理に2編以上に分割したものがあること。

今度投稿規定の一部が別掲のように改正されましたが，厳守されるよう御願いします。

現在，英文を直してもらう適当な人を学会で依嘱することは難しい状態にありますので，英文は著者側において完全なものにされるよう努力されることを期待します。然し特に希望者には，日本文のサマリーを提出してもらい，これを飜訳依頼する世話を編集部で致します。費用はタイプ用紙1枚 800 円位です。

一貫した一つの論文を，例えば〃緒言“研究方法”研究結果，論議〃というように無理に3編に分割したようなものは，編集部としてはそのままでは掲載しない方針をとつています。続報についても問題になるものが往々あります。超過ページ印刷費著者負担という経済的な制約がさせる業と考えられますが，学会誌の体裁を整えるということも大事なことですから，投稿者諸兄の充分の御配慮を御願い致します。

渡米中の一会員から，英文サマリー中に図，表が指摘してないと，外人が読んで理解する上に不便を感じているという通信がありました。この機会に御参考までに御伝え致します。

# お　願　い

別表のように，未納入の会費が多く，昭和 31 年度分の会費の内，ようやく3割（9月 17 日現在）が納入された程度であります。また，掲載論文の超過分，別刷等についての印刷費の納入も思わしくありません。このため，会誌の発行，会の運営等に支障が起きております。

会費あるいは印刷費の未納の方は，至急御納入下され，会の運営に御協力下さるようお願い致します。

昭和 31 年 10 月 25 日　　日本水産学会会計理事

**31 年 9 月 17 日現在，会費未納者の地区別割合**

| | 29年度分からの未納者数（21巻4号から停止） | 29年度分一部納入後の未納者数（22巻1号から停止） | 30年度分からの未納者数（22巻1号から停止） | 30年度分一部納入後の未納者数 | 31年度分未納者数 | 31年度分一部納入後の未納者数 | 31年度分完納者数 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 北海道地区 会員数 194名 | 全会員に対する割合 0.3 % | 0.2 | 2.0 | 0.2 | 3.2 | 3.7 | 6.5 |
| | 地区別の割合 2.1 % | 1.0 | 12.4 | 1.5 | 19.6 | 23.2 | 40.2 |
| 東北地区 81 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 3.4 | 0.3 | 1.7 |
| | 2.5 | 2.5 | 7.4 | 7.4 | 50.6 | 4.9 | 24.7 |
| 関東地区 364 | 0.7 | 0.2 | 3.6 | 1.0 | 9.5 | 10.3 | 4.8 |
| | 2.2 | 0.8 | 11.8 | 3.6 | 31.6 | 34.1 | 15.9 |
| 中部地区 135 | 0.6 | 0.2 | 1.7 | 0.6 | 4.8 | 0.6 | 2.7 |
| | 5.2 | 1.5 | 15.6 | 5.2 | 42.9 | 5.2 | 24.4 |
| 近畿地区 107 | 0.4 | 0.1 | 0.7 | 0.3 | 4.6 | 0.5 | 2.2 |
| | 4.7 | 0.9 | 7.5 | 3.7 | 52.4 | 5.6 | 25.2 |
| 中国四国地区 165 | 0.5 | 0.1 | 1.2 | 0.5 | 7.7 | 2.5 | 1.2 |
| | 3.6 | 0.6 | 8.5 | 3.6 | 56.4 | 18.2 | 9.1 |
| 九州地区 163 | 0.4 | 0.2 | 1.7 | 1.0 | 6.6 | 0.5 | 3.1 |
| | 3.1 | 1.8 | 12.3 | 7.4 | 49.0 | 3.7 | 22.7 |
| 計 1209 名 | 3.1 % | 0.9 % | 11.3 % | 4.3 % | 39.8 % | 18.4 % | 22.2 % |

# 日本水産学会投稿規定

1. 報文の投稿者は本会員個人に限る。但し会員外の共同研究者を含むことは差支えない。
2. 報文は投稿者の原著で他の刊行物に未発表のものに限る。
3. 報文は総て本会に送付し，本会に到着した日を以つて，受付月日とし，受付けた原稿は総て編集長の指定する2名の編集理事が回覧し，掲載可と認めたものはそのまゝ受理する。この場合の受理月日は受付月日とする。編集理事が其のまゝ掲載することに疑義をいだいた場合は編集長にその旨報告する。この場合編集長は編集会議を招集，審議し，受理し得ないと認めた場合はその理由を附し，原著者に返却し，訂正を求める。この場合の受理月日は，学会が訂正原稿を受理した月日とする。受理した論文は，その受理月日の順に掲載する。但し，その報文又は報文抄録が印刷費著者負担の場合は，会誌を増頁して掲載する。抄録を希望する場合は本論文をそえて提出すること。

   4. 原稿1篇の長さは原則として刷上り4頁（表題，200語の英文抄録を除き，図表の占める紙面を含め約7000字相当）とする。原稿一篇の学会負担の基準印刷費（4頁計7,200円）を超過した場合は著者が負担する。
5. 会員が会費又は著者として負担すべき印刷費の支払いを怠るときは，支払いのあるまでその会員の報文の受理又は掲載を見合せることがある。
6. 邦文報告には原則として200語以内の英文抄録（題名と著者名とを附記，名前は省略せぬこと，）を添える。
7. 図表には英文の説明をつける。邦文を併用してもよい。
8. 投稿の細目については別に定める注意書きに従う。

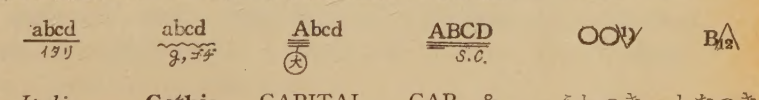
## 投稿に関する注意

1. 原稿を投稿するときには，本会所定の投稿カード（請求により配付する）に必要事項を記入し，之を原稿に添え本会に提出する。
2. 初校は原則として，著者が校正する（校正は迅速に行う事）。尚文章又は図，表の変更や追加は禁ずる。再校以後は編集部で校正する。
3. 英文抄録，図及び表の表題，説明等の英訳を希望される向はその原案を添えて投稿されたい。但し実費を申し受ける。
4. 別刷りの料金（X円）は次の式によつて算出される通りとする。X=(1+P)(N−50)円 P：頁数，N：別刷数（50部を単位とする）従つて50部までは頁数に関らず無料である。特に表紙をつけることを希望される場合は，著者負担によつてこれをつける。（50部当り300円）
5. 投稿後掲載までの間に著者の連絡先が変つたときには必ず通知されたい。

## 原稿の書き方

原稿は会誌体裁の統一，誤りの防止，編集印刷の便宜上次の諸規定を守られたい。既出報文との調和其の他のために例外を望まれる著者はその都度明記されたい。

1. **邦文原稿**は本会所定の原稿用紙にペンで横書きにし，記述は簡単明瞭にし新かなづかいを用いて難かしい漢字はさける。英文抄録は本文とは別葉にする。
2. **欧文原稿**は厚手の上質紙に2段送りのタイプで打つ。欧文本文以外の欧文個所はペン書きでもよいが必ず活字体を用いる。
3. **字体の指定**は右の如く赤で入れる。



4. **表題**　主題・副題は別行に書き各々ピリオド（.）をつけない。第○報の場合はローマ数字（Ⅰ, Ⅱ）にして（——）でつなぎ数字の後に（.）をつける。
英文表題では第一語の他，名詞，副詞，形容詞，〔動詞は慣用に従う〕の頭文字は大文字にする。

5. **著者名**　邦文では連名の時は（・）で連ねる。ローマ字では名の頭を Capital 後は Small，姓の頭を Capital 後は Small Capital にする。連名の時は（,）で連ね最後の名の前を（and）で連ねる。（&）は用いない。末尾に（.）はつけない。

6. **所属**　著者名の下に（　）で囲む。本文が邦文の時は英文の所属は入れない。但し著者が希望すれば脚註で入れてもよい。本文が英文の時は字体を *Itaric* にする。

7. **図表**　表題，説明，内容とも英文で書く。必要ならば邦文併用もよい。番号は（Fig. 1. Table 1.）とする。番号，表題，説明は図ではその下に，表ではその上に入れる。表の細かい説明は下でもよい。邦文併用の時は邦文の番号（第1図，第1表）は省く。図表は必ず本文と別葉にし，本文中に挿入個所を赤で指定する。又本文中に引用する時は（Fig. 1, Table 1）を用いる。

8. **附図**　附図は1頁大の図版で（Plate）とし，なるべく篇末に入れる。原図が写真であつても本文中に組込む時は Fig. にする。附図の番号はローマ数字（Ⅰ, Ⅱ）を用いる。

9. **生物名**　邦文ではカタカナの和名の次に，学名を *Itaric*（命名者名は Roman で頭文字を Capital，後を Small Cap.）で入れ，英文では俗名の次に学名を邦文と同様に入れる。〔その間は（,）で切る〕これを原則とするが論文により必要がなければ一部又は全部の学名，俗名を略してもよい。学名は（　）で囲まない事。

10. **化学名**　邦文中の外来語の化学名は一般的なものはカタカナを用い，英字を用いねばならない時は Small で入れる。

11. **人名**　まぎれない時は姓のみを記し名と敬称とを省いてもよい。欧名でも姓のみで頭文字は後は Capital，後は Small capital で書く。

12. **単位及び記号**　単位を表わす文字は英文中では（C., cc., ml., kg., m.）の如く（.）をつける。但し（Ω, μ, γ, N, M, pH, 及び方位の N, S, E, W）には（.）をつけない。邦文中ではこれらの（.）はすべて省く。量を表す記号は（長さ *l*，高さ *h*）の如く *Itaric* にする。

13. **邦文本文中の外国語**（横文字の場合）は人名，地名，ドイツ語の名詞等を除き Small で入れる。同一邦文中で同一物名の和洋語の混用はさける。

14. **文献**　本文中の関連個所にうわつきで一貫番号をつけ一括して末尾に集める。番号はアラビア数字（1, 2, 3）を用い片カッコ（1），パーレン）で囲み各行の末尾にピリオド（.）をつける。著者名は姓と名とを書き著者名の後はコロン（：）で切る。雑誌名の略し方は慣用法に従う。日本水産学会誌のことは本誌とする。英文雑誌名は *Itaric* で書く。雑誌の巻番号は **Gothic** にする。西歴年号は必ず入れる。文献の見出しは（文献，References）とする。同一著者名，同一雑誌名を連記する時は（——）で略してもよい。

文献の書き方について著者の都合で上の指定によらない時は特にその事を付記しておく事。

15. **脚註**　脚註は数字でない記号（*, **）を用い関係頁の下段に入れ巻末に集めない。

# 試料の長さが網糸の破断強度及び伸びに及ぼす影響

本多勝司
(東京水産大学)

# Influence of the Length of Test Piece on the Breaking Strength and Elongation of Netting Cord

Katuji HONDA

The breaking strength and elongation of netting cord were measured on the test piece of various length and the following results were obtained.

1) The number of yarns composing cotton twine seems not to affect the coefficient of variability of the breaking strength. (Fig. 1)

2) The longer test piece is used, the weaker strength is read. And the breaking strength and elongation is fitted by broken line in relation to the length of test piece, but they remain constant when test piece is long over a definite value depending on the kind of fiber and the construction of cord. (Figs. 1, 2 and 3)

著者は本文において，網糸の強さと伸びとが試料の長さによつてどのような影響を受けるかについての実験の結果を報告する。

Table 1 に示す如き市販品について，乾時，湿時（24 時間真水に浸漬されたもの）に横型の抗張力試験機で引張速度 0.5 cm/sec で強さと伸びとを測定した。測定時の室温は 12～22°C，関係湿度 65～78 %。1～126 cm の試料についてチャック間隔を変えてチャック切れを除き，各 20 本を測定した。

**Table 1.** Details of test material
材料表

| 材料名 Kind of cord | 構造 Construction |
|---|---|
| 綿糸 Cotton cord | 20 S[1] 3/6, 3/9, 3/12, 3/15, 3/18, 3/45 |
| 絹糸 Silk cord | 21 D[2] 3/60 |
| ラミー糸 Ramie cord | 17 S 1/5, 8 S 2/2 |
| マニラ麻糸 Manila hemp cord | 1.0 匁 (Momme)[3] |

1) Yarn number 2) Denier 3) The weight of the cord of 5 Shaku (ca. =1.5 m) long 1 momme=3.75 g.

測定値の頻度分布は Fig. 1 の如くであつた。撚糸の強さは大体において単糸の数に比例するから，綿 3/45 の強さを 1/5 にして綿 3/9 の強さと比較すると，例えば span が 11 cm の場合，3/9 で乾時 3.1 から 3.6 kg，湿時 4.0 から 5.2 kg に対して，3/45 では乾時 17.3/5=3.5 から 20.1/5=4.0 kg，湿時 21.0/5=4.2 から 27.1/5=5.4 kg であるので，細くても太くても強さの不同に違いがない。見掛上の大きな違いは，本質的の意義をもたないことがわかる。

綿とラミーとマニラとでは，繊維の長さ，太さが大いに違う。この当然の結果，繊維の長さとか太さとかに強さが左右されるものならば，繊維が大きい程強さの試料の長さに対する変化が遅いように予想される。例えば乾時に，強さに影響する試料の長さの限界が綿 3/9 で 16 cm，3/45 で 26 cm，マニラで 36 cm，ラミーで 26 cm であることをみると，このようなことも窺われる。

1956 年 7 月 5 日受理

Span 別に強さと伴びの平均値をとると (Figs. 2, 3), 例えば綿糸で試料の長さが 16 cm と 26 cm との間, 56 cm と 76 cm との間に折目がある折れた直線によつて, 強さに対する span の影響が表わされることがわかる。この事実は, 試料を長くすると, 先ず繊維の合せ目が堵すために強さが減り, 次いで単糸の強さの不同とか, 下撚の不同などからおこる子糸の弱点が現れるために, 更に撚糸の強さが減ると説明してよかろう。

終りに, 御懇切なる御指示並に論文の御校閲を賜つた田内森三郎博士及び実験を手伝つて下さつた竹内立矩, 中村定義の両君に深謝する。

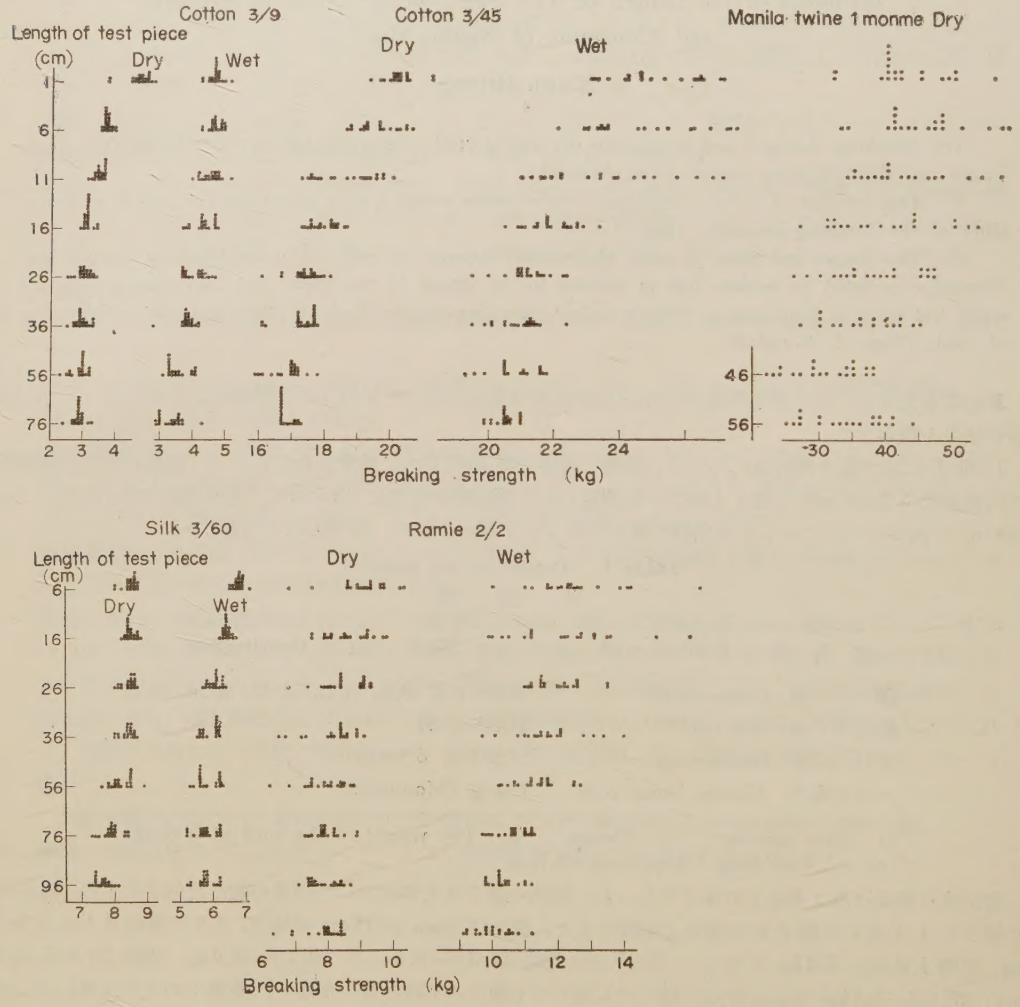



**Fig. 1.** Frequency distribution of breaking strength.
破断強度の頻度分布

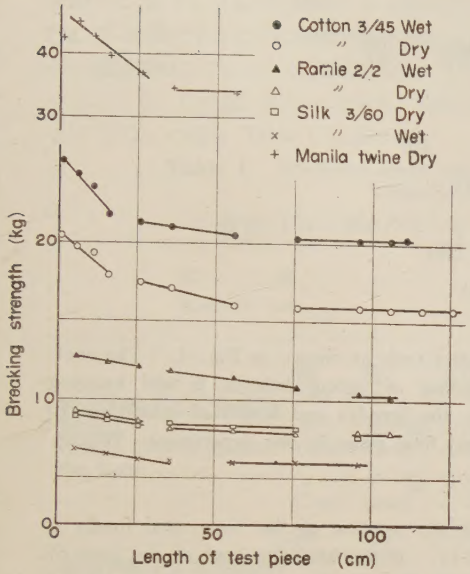



**Fig. 2.** Breaking strength related to the length of test piece.
破断強度と試料の長さとの関係

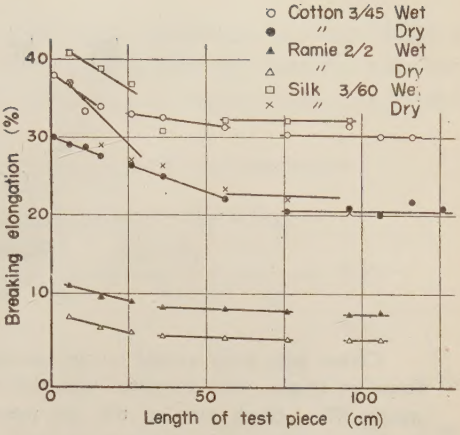



**Fig. 3.** Breaking elongation related to the length of test piece.
破断伸度と試料の長さとの関係

# 網地の磨耗

本多勝司
(東京水産大学)

# Wearing Test of Net

Katsuji HONDA

Cotton nets were weared by the rotating drum in water tank as shown in Fig. 1. The coefficient of friction was calculated with the records of reading of spring balance S and hanging weight W. Break test on the net pieces were done, the breadth and length of which are 10 meshes respectively, by using the sample in the initial and final stage in our experiment. Where, the time interval of our experiment was 4 hours.

The results obtained are as follows:—

The value of the coefficient of friction decreases with the increase of the time, and finally it approaches to a certain limiting value (Fig. 2 and Table 1). If the breaking load of the piece of net before and after the treatment of 4 hours be denoted by $T_0$ and $T$ respectively, the value of $T/T_0$ seems to be large in the case of heavy weight and thin cord (Table 1).

摩擦された網地の弱り方を知るために，Fig. 1 に示す装置によつて実験した結果を報告する。

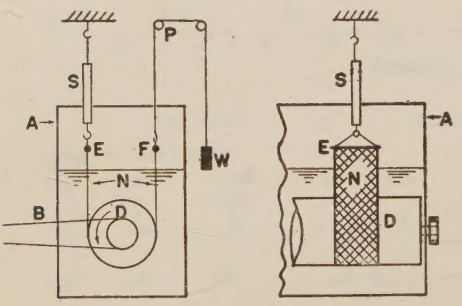



**Fig. 1.** Testing apparatus.
試 験 装 置

A: Water-tank P: Pully
B: Belt N: Net
D: Drum S: Spring balance
E,F: Iron bar W: Weight

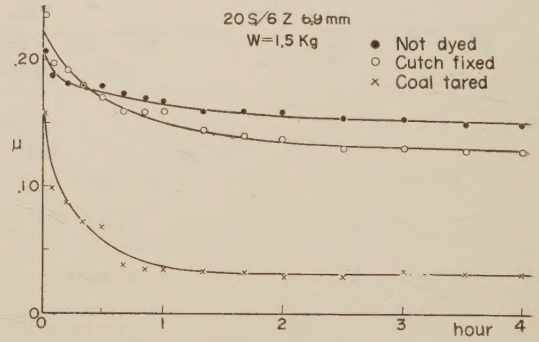



**Fig. 2.** Coefficient of friction in relation to the time of the treatment.
摩擦係数と処理時間との関係

試験網地の両端を鉄棒 E，F に結びつける。棒Eをスプリングバランス Sにかける。棒Fをプーレー P を経て分銅 W を支える糸に結びつける。水中で回転するドラムD（径 15cm けやき材）を廻わして，綿糸 20S/6 左撚 20 節，本目網地及び綿糸 20S/9 左撚 14 節，本目網地（10目×55cm）の無染，カツチ固定染及びコールタール染のものを用い，真水に 24 時間浸漬した上で，同時に6枚をドラムに触れさせた。分銅は 1～3.2kg の数種，ドラムの回転は 120～130Rev/min とした。実験中の水温は 15～21°C であつた。$W$ kg の分銅を用いて，スプリングバランスで $S$ kg を読みとり，ドラムと網との間の摩擦力を $(S-W)$ kg で，摩擦係数を $\frac{1}{.434\pi}\log\frac{S}{W}$ で計算した。4時間摩擦した後，一部（長さ巾共10目）を切取り，両端の目に鉄棒を通して張力試験機にかけて切断張力 $T$ kg を，同じ網地の摩擦しないものについても同様 $T_0$ kg

1956 年 7 月 5 日受理

を測つて $T/T_0$ でもつて摩擦による網の弱り方をみた。

Fig. 2 に例示するように摩擦係数は初めは急に次第に緩かに減少して，一定の値に近ずく。これは初期に大きい結節部のひつかかりが磨耗するためである。なおコールタールは糸の表面を覆つて触れ合いを滑らかにすることも，この図で明らかである。摩擦力及び摩擦係数の当初の値と，それらがほぼ定まつたときの値および $T/T_0$ の値を Table 1 に掲げる。

**Table 1.** Frictional force and coefficient of friction in initial[1] and stationary[2] stagesas shown together with $T/T_0$[3]

最初[1]とほゞ定まつたとき[2]の，摩擦力摩擦係数の値及び $T/T_0$ [3] の値

| 名称 Kind of net | | 摩擦力，摩擦係数，$T/T_0$ Frictional force, Coefficient of friction and $T/T_0$ 荷重 Weight (kg) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1.1 | | | 1.5 | | | 3.2 | | |
| | | [1] | [2] | [3] | [1] | [2] | [3] | [1] | [2] | [3] |
| 綿糸20番手6本左撚20節本目 Cotton 20/6 Z 6.9mm flat knot | 無染 Not dyed | 1.72 (.29) | .65 (.15) | 2.0h | 1.53 (.22) | .79 (.15) | .74 | 3.34 (.24) | | 2.7h |
| | カツチ固定染 Cutch fixed | 1.60 (.29) | .77 (.14) | .75 | 1.41 (.21) | .98 (.16) | .75 | 2.57 (.19) | 1.22 (.10) | 3.3h |
| | コールター染 Coal. tared | 1.30 (.25) | .47 (.11) | .84 | 1.00 (.16) | .19 (.037) | .74 | 1.68 (.13) | .59 (.054) | .53 |
| 綿糸20番手9本左撚14節本目 Cotton 20/9 Z 12.7 mm flat knot | 無染 Not dyed | 1.43 (.27) | 1.12 (.22) | 3.0h | 1.55 (.23) | 1.10 (.18) | .58 | 2.34 (.18) | | .83h |
| | カツチ染 Cutch fixed | 1.20 (.24) | .78 (.17) | | 1.46 (.22) | .95 (.16) | .54 | 1.43 (.10) | .62 (.056) | 2.7h |
| | コールター染 Coal. tared | .81 (.18) | .12 (.033) | .66 | 1.10 (.18) | .95 (.037) | | 1.53 (.12) | | .83h |

Numerals given in brackets indicate coeficient of friction. The hour ($h$) means the time required to break down the nets in the process of our experiment.

括弧内は摩擦係数，実験途中で切断したものは……時間（$h$）で表す。

なお，このばあい結節の突出た部分に特に磨耗が著しく，中途で破れたものはすべて結節部の糸が切れ，$T/T_0$ の値が .5 附近のものでも結節の突出た部分がほゞ 1/2 程度まで減つておつた。

終りに装置の試作の御指示並に論文の御校閲を賜つた田内森三郎博士及び実験を手伝つて下さつた徳永武雄，桜井房吉の二君に深謝する。尚本実験は文部省科学研究費によつたものである。

# 標識放流によるクジラ資源量の推定

田 中 昌 一
(東海区水産研究所)

## Estimation of Whale Population on the Basis of Tagging Experiments

Syoiti TANAKA*

Maximum likelihood estimates of biological populations have been obtained on the basis of sequential tagging experiments without replacement. At the time just before the $t$-th sample ($t=1, 2, \cdots, T$) is taken, the size of a population may be represented by $N_{t-1}$ and the number of tagged individuals by $A_{t-1}$. Let us assume $x_t$ tagged individuals are found in $t$-th sample of size $n_t$ drawn at random from this population. Then, $m_t$ individuals are taken out from the population again, tagged and released regardless whether or not they have been tagged before. If $y_t$ among $m_t$ has already been tagged, an actual increase in tagged individuals during the $t$-th experiment is $m_t-y_t-x_t$.

Under usual circumstances it could be assumed that $N_{t-1} \gg n_t$ and $N_{t-1} \gg A_{t-1}$ ; hence $x_t$ is expected to follow Poisson distribution with mean of $n_t A_{t-1}/N_{t-1}$, and $y_t$ is negligibly small. From these models the maximum likelihood estimates have been derived by using the successive approximations as DELURY did (formulae 1-6). Approximate coefficient of variation of estimated $1/N_0$ or $F=\Sigma n_t/N_0$ is given by the reciprocal of square root of the total number recaptured (formulae 11 and 12).

If $A_{t-1}$ is not too small in contrast with $N_{t-1}$, the binomial distribution is more suitable than Poisson distribution to be used as a basic mathematical model. The estimates are obtained in the same procedure as before (formulae 7 and 8).

When data drawn from a constructed binomial population were analysed by using $A_t$ and $A_t'$ for both models of binomial and Poisson populations, it has been found that the effect of the difference of population models is small enough, and that the effect of neglecting $y_t$ is not serious, though the results based on correct $A_t$ are always smaller than on approximate $A_t'$ (Tables 1 and 2).

For another example, the methods are applied to the data obtained from the marking experiments of fin whale which were carried out in the 1954 and 1955 seasons in one of three major whaling grounds of the northern North Pacific, located north of Aleutian Islands and east of 180° meridian. On the basis of biological surveys and tagging experiments it has been believed so far that there are a few different populations, each frequenting to one of these whaling grounds where they would stay for a considerable length of the season every year. This fact makes the situation simple for the statistical estimation by marking experiments. The data and results of calculations are shown in Tables 3-6. In addition, catch-effort records (Table 7) are analysed by DELURY's method to compare them with the results of the marking experiments. Although these estimates have only a little reliability, it might be safely said that the size of the fin whale population in the region under study is 5,000-50,000.

## I. はしがき

標識試験 (tagging experiment) は，生物集団の量を推定するための有力な方法として広く用いられ，又これに関する統計的方法も多くの著者によつて発表されている[7]。しかし水産資源については，その歴史が古いにもかゝわらず，湖水等の小さな水域の場合をのぞいて，資源量推定のためにはほとんど実用化されてい

1956 年 7 月 6 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 241 号
* Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

ない。ところで，水産資源の場合に他の生物集団と最も異なつている点といえば，対象が水中の生物であること，及び再捕が実際の漁業によつて行われることであろう。そのために，標識放流にともなう死亡率の変化，生物集団に対する漁業の圧力の不均質さ，再捕記録の不完全さは，さけがたいことである。そしてその程度が大きく，又見積ることが困難だとすれば，標識放流による資源量の推定はほとんど不可能ということになる。

一口に水産資源といつても，たとえばクジラ等では上に述べたような一般的制約の条件はかなり緩和されていると考えられるので，ある程度の期待をかけることはできよう。しかしその場合でも，漁業が行われるということは，たえず資源が減少しているということであつて，従来の資源量を一定としての統計的推定の立場，たとえば SCHNABEL の例[6] と大きなちがいがある。そのために，著者はこの点を考慮して推定式を導き，それによつてクジラの資源量の計算を試みた。ここで特につけ加えたいことは，たとえ推定式が精密な数学的方法で導かれたとしても，いろいろの不確かな仮定や，制約条件が存在するかぎり，標識放流試験にはおのずから限度があるということである。

本報告を発表するにあたり，クジラに関する資料を提供していただいた，水産庁調査研究部の川上武彦技官に感謝の意を表する。

## Ⅱ. 推　定　式

漁期の初めの資源量（尾数）を $N_0$ とし，そのうち $A_0$ が標識をつけているものとする。漁期を 1, 2, ……, $T$ と $T$ の区間にわけて考え，各回の漁獲尾数を $n_t$，その中での標識をもつたものの数を $x_t$ とあらわす。又，各回の漁獲のおわつた後で，$m_t$ 尾に新たに標識をつける*。このようにすると，$t$ 回目の試験直前の資源量は

$$N_{t-1}=N_0-\sum_{j=1}^{t-1} n_j$$

又 $N_{t-1}$ 中での標識をつけたものの数は

$$A_{t-1}=A_0+\sum_{j=1}^{t-1}(m_j-x_j)$$

となる。

$N_{t-1}$ が $n_t$，$A_{t-1}$ にくらべて非常に大きく，又捕獲が random に行われているものと仮定すると，$x_t$ の分布はだいたい Poisson 分布となるので，再捕記録 $x_1$, $x_2$, ……, $x_T$ が得られた時の尤度函数は

$$e^L=\prod_{t=1}^{T}\exp\left\{-\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}\right\}\frac{\left(\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}\right)^{x_t}}{x_t!} \qquad (1)$$

となる。$\partial L/\partial N_0=0$ とおくと

$$\sum_{t=1}^{T}\left\{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}-x_t\frac{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}}{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}}\right\}=0$$

これから

$$\sum_{t=1}^{T}\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}=\sum_{t=1}^{T}\frac{x_t}{N_{t-1}} \qquad (2)$$

を得る。この式を解いて $N_0$ を求めれば，それが $N_0$ の最尤解である。しかし，そのまゝ解くことは困難なので，DELURY[2] のように逐次近似法を利用する。(2)式を多少かきかえると

$$N_0=\Sigma n_tA_{t-1}\left(\frac{N_0}{N_{t-1}}\right)^2\Big/\Sigma x_t\left(\frac{N_0}{N_{t-1}}\right)$$

$W_t=N_0/N_{t-1}$ とおくと

$$N_0=\Sigma n_tA_{t-1}W_t^2/\Sigma x_tW_t \qquad (3)$$

---

* この場合，$m_t$ 中にはすでに標識をもつているものが含まれていることもある。これを無視すると，その分だけすでに標識した数を実際より大きく見積らせる結果となる。しかし，普通に行われる状況のもとでは，これを 0 とおいても大きな間違はない。（Ⅲ参照のこと）。

となるが，ここで $W_t$ は仮定により1に近い値であるから，第1近似として $W_t^{(1)}=1$ とおくと

$$N_0^{(1)}=\Sigma n_t A_{t-1}/\Sigma x_t \qquad (4)$$

となる。$N_0^{(1)}$ は $N_0$ に近い値になつているであろう。この $N_0^{(1)}$ を $W_t$ に代入すると $W_t^{(2)}$ が得られ，さらに $N_0^{(2)}$ が得られる。このように

$$N_0^{(i+1)}=\Sigma n_t A_{t-1}(W_t^{(i+1)})^2/\Sigma x_t W_t^{(i+1)} \qquad (5)$$

$$W_t^{(i+1)}=N_0^{(i)}/N_{t-1}^{(i)} \qquad (6)$$

として $N_0^{(i)}=N_0^{(i+1)}$ となるまで計算を続ければ，その時の $N_0^{(i)}$ は(2)式の解であり，$N_0$ の最尤推定値である。

もし，$A_{t-1}$ が $N_{t-1}$ に比較してかなり大きい時は，Poisson 分布よりも二項分布の方がより適当であろう。その時の(3)式に対応する式は

$$N_0=\Sigma(n_t-x_t)A_{t-1}\frac{N_0^2}{N_{t-1}(N_{t-1}-A_{t-1})}\Big/\Sigma x_t\frac{N_0}{N_{t-1}} \qquad (7)$$

となり，第1近似は

$$N_0^{(1)}=\Sigma(n_t-x_t)A_{t-1}/\Sigma x_t \qquad (8)$$

である。

$N_0$ の最尤解の精度を計算することは困難であるが，近似値を求めることはできる。しかしその際，$N_0$ のかわりに漁獲率 $F=\Sigma n_t/N_0$ として考えた方が簡単である。

(3)式で両辺の逆数をとると

$$\frac{1}{N_0}=\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}$$

となる。ここで $W_t$ は勿論確率変数であるが，$F$ が1より非常に小さい時には，$N_0$ の誤差によつておこる $W_t$ の誤差は，$x_t$ の変動にくらべて充分小さいので，$W_t$ を確定数と考えても大きなあやまりはないであろう。このようにすると，推定値の期待値や分散は容易に求められ，期待値については

$$E\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2/N_0}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{1}{N_0} \qquad (9)$$

となるので，不偏推定値であることがわかり，又分散は

$$V\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^3/N_0}{(\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2)^2} \qquad (10)$$

変動係数で示せば

$$\varepsilon^2=\frac{V(1/N_0)}{(E1/N_0)^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^3}{\Sigma x_t W_t\cdot\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2} \qquad (11)$$

となる。$W_t$ が1に近い時には

$$\varepsilon^2\fallingdotseq 1/\Sigma x_t \qquad (12)$$

となる。したがつて，だいたいの見当としては，再捕総数の逆数の平方根としてあらわすことができる。たとえば，再捕総数が 10 尾程度であれば，$\varepsilon$ は 1/3 見当であるが，もし 100 尾も再捕された時には 10 % の変動係数で推定できることになる。

$\varepsilon$ の値が得られたならば，$F(1\pm 2\varepsilon)$ として，だいたいの $F$ の 95 %の信頼限界が得られる。

Poisson 分布の仮定からでて来た(4),(5),(6)式は，$N_{t-1}$ に対して $A_{t-1}$ がかなり大きな時にもそのまゝ用いてさしつかえない。この場合には，実際の分散は(10)式で得られる値より小さくなつている。又計算を行うにも，(5),(6)式の方が(7)式よりも簡単であり，さらに，第1近似でのかたよりは，(8)式より(4)式の方が小さい。(Ⅲ参照のこと)

## Ⅲ. モデル実験

Table 1 は二項分布を仮定して乱数表をつかつて行なつたモデル的実験の結果である。

この表中，$y_t$ とは，標識のために抽出した $m_t$ 尾の中ですでに標識をつけていたものの数で，実際には観測されずに二重標識となるものである。したがつて，正しい $A_t$ はわからず，$A_t'$ のみが既知の数値となる。

**Table 1.** Data drawn from a constructed binomial population. $A_t$ is real number of marked individuals and can not be observed unless $y_t$ always is zero. However, in the study dealing with data from actual experiments approximate value $A_t'$ has to be substituted for it neglecting $y_t$. For the explanations of other notations see synopsis

| $t$ | $n_t$ | $x_t$ | $m_t$ | $y_t$ | $N_t$ | $A_t$ | $A_t'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | 10000 | 100 | 100 |
| 1 | 100 | 1 | 50 | 2 | 9900 | 147 | 149 |
| 2 | 100 | 2 | 50 | 2 | 9800 | 193 | 197 |
| 3 | 100 | 3 | 50 | 3 | 9700 | 237 | 244 |
| 4 | 100 | 2 | 50 | 1 | 9600 | 284 | 292 |
| 5 | 100 | 2 | 50 | 0 | 9500 | 332 | 340 |
| 6 | 100 | 4 | 50 | 1 | 9400 | 377 | 386 |
| 7 | 100 | 6 | 50 | 4 | 9300 | 417 | 430 |
| 8 | 100 | 6 | 50 | 2 | 9200 | 459 | 474 |
| 9 | 100 | 4 | 50 | 0 | 9100 | 505 | 520 |
| 10 | 100 | 3 | 50 | 5 | 9000 | 547 | 567 |

**Table 2.** Successive approximations and the results from the data of Table 1. Four estimates consist with each other. However, the effect of neglecting $y_t$ is larger than that of the difference of population model

| $N_0$ | As a binomial population | | As a Poisson population | |
|---|---|---|---|---|
| | Using $A_t$ | Using $A_t'$ | Using $A_t$ | Using $A_t'$ |
| $N_0^{(1)}$ | 8898 | 9134 | 9245 | 9491 |
| $N_0^{(2)}$ | 10005 | 10258 | 9906 | 10152 |
| $N_0^{(3)}$ | 9865 | 10114 | 9858 | 10106 |
| $N_0^{(4)}$ | 9881 | 10130 | 9861 | 10109 |
| $N_0^{(5)}$ | 9879 | 10128 | — | — |
| C.V. of estimated $1/N_0$ | | | 0.1745 | 0.1745 |
| Approximation of C.V., $1/\sqrt{\Sigma x_t}$ | | | 0.1741 | 0.1741 |
| 95 % confidence interval | | | 15147～7310 | 15528～7494 |

Table 1 の数値を用いて，いろいろな場合について計算した結果を Table 2 に示す。ここに用いた程度の条件のもとでは，計算法の差による推定値の差は問題とならない。

## Ⅳ. 北洋のナガスクジラの資源について [3,4,5]

北洋のクジラ漁場は，千島，カムチャッカ南東沖の東径漁場，及び西径のアリューシャン列島をはさんだ北側と南側の三つに大別される。漁期は5月から9月頃までの夏を中心とした時期である。これ等の漁場におけるナガスクジラの洄游状況については，まだ充分にあきらかにされていないが，生物学的調査や標識試験の結果からみると，各漁場個有のポピュレーションがあり，比較的長い間漁場内にとどまつているようである。

西径漁場におけるナガスクジラの標識は 1954 年からはじめられた。標識方法は，捕鯨船とは別の標識専門の船が，漁場附近でクジラをみつけ次第標識モリを打込むという操作をとつている。

以上の点よりして，次の事を仮定する。

1) 漁期中漁場への出入はなく，又自然死亡も無視し得る。

2) 漁獲率，標識率は小さい。二重標識の問題は無視し得る。

3) 捕獲は random に行われている。

4) 2),3) の結果より Poisson 分布のモデルがよく適合する。

5) 標識発見率は，実際には1よりかなり小さいが，簡単のため1とみなす。

これ等の仮定のもとで，漁獲率，資源量を推定することができる。

以下において，北洋漁場中最も再捕数の多かつたアリューシャン北側の漁場について結果を示す。ここに用いたデータはすべて水産庁の川上技官より提供されたものである。

Table 3 は 1954 年におけるデータである。計算結果を Table 4 に示す。(11)式及び(12)式によつて計算した変動係数の値は一致している。

**Table 3.** Data from marking experiment for the fin whale, *Balaenoptera physalus* (L.) in the north of the Aleutian Islands in 1954

| Period | $n_t$ | $x_t$ | $m_{t-1}$ | $A_{t-1}'$ |
|---|---|---|---|---|
| June 1～10 | | | 1 | 1 |
| June 11～20 | | | | |
| June 21～30 | | | | |
| July 1～10 | 35 | 1 | 32 | 33 |
| July 11～20 | 31 | | 13 | 45 |
| July 21～31 | | | | 45 |
| August 1～10 | 95 | | 77 | 122 |
| August 11～20 | | | 51 | 173 |
| August 21～31 | 157 | 1 | 4 | 177 |
| September 1～10 | 96 | 2 | 2 | 178 |
| September 11～20 | 170 | 3 | 29 | 205 |
| September 21～30 | | | | 202 |
| Total | 584 | 7 | 209 | |

**Table 4.** Estimates for the fin whale population in the region in 1954

| Item | Estimates |
|---|---|
| Size of population, $N_0$ | 13657 |
| Rate of exploitation, $F$ | 0.0428 |
| C.V. of $F$, $\varepsilon$ | 0.378 |
| $1/\sqrt{\Sigma x_t}$ | 0.378 |
| 95 % confidence interval | |
| $N_0$ | 7784～55830 |
| $F$ | 0.0751～0.0105 |

次に，1955 年について考える。データを Table 5 に示す。この年には，前年放流のもの 7 頭，同年放流のもの 2 頭を再捕している。前年同漁場で放流したもので，他漁場で捕獲されたものはない。ここでさらに次のことを仮定する。

6) 前年放流して再捕されなかつたもの全部が同じ漁場に洄游して来て，その間に死亡，逸散はない。

すると，$A$ の値は Table 5 に示す通りになつて，前年同様な計算ができる。結果を Table 6 に示す。推定資源量は 1954 年の約 2 倍となつているが，推定値の誤差が大きいので，その差は有意でない*。しかし，仮定 6) をうたがう一つの根拠とはなるであろう。

ここでさらにナガスクジラの資源についての考察を続けよう。Table 7 は西径の北側漁場におけるナガスクジラの捕獲数，努力数，及び努力当捕獲量である。両年とも CPUE は 2 頭半程度であつて，1955 年に前年よりふえたという様子は全くない。もし，標識放流から推定した両年の数値が標本誤差を含まないものとす

* 厳密な検定はむつかしいが，次のような試算から見当をつけることができる。

$$S=\{(27572\times 0.333)^2+(13657\times 0.378)^2\}^{\frac{1}{2}}=10500$$

$$t=\frac{27572-13657}{10500}=\frac{13915}{10505}=1.33$$

この $t$ の値は 2 にくらべてかなり低い。したがつて，二つの推定値の差を有意とみることはできない。

**Table 5.** Data from marking experiment for the fin whale in the north of the Aleutian Islands in 1955. All of marked individuals survived at the end of the previous season are assumed to return to the region in the season under study

| Period | $n_t$ | $x_t$ | $m_{t-1}$ | $A_{t-1}'$ |
|---|---|---|---|---|
| June 21~30 | 2 | | | 202 |
| July 1~10 | 240 | 1 | | 202 |
| July 11~20 | 215 | 2 | 2 | 203 |
| July 21~31 | 260 | 1 | 3 | 204 |
| August 1~10 | 59 | 2 | 1 | 204 |
| August 11~20 | | | 3 | 205 |
| August 21~31 | 99 | | | 205 |
| September 1~10 | 127 | 2* | 4 | 209 |
| September 11~20 | 175 | 1 | 20 | 227 |
| September 21~30 | | | | 226 |
| Total | 1177 | 9 | 33 | |

* Recapture from tagged in 1955.

**Table 6.** Estimates for the fin whale population in the region in 1955. Estimated number of individuals is about twice as many as that in 1954. The difference between two estimates, though not significant, seems to disprove the assumption that all marked members would return to the region

| Item | Estimates |
|---|---|
| Size of population, $N_0$ | 27572 |
| Rate of exploitation, $F$ | 0.0427 |
| C.V. of $F$, $\varepsilon$ | 0.333 |
| $1/\sqrt{\Sigma x_t}$ | 0.333 |
| 95 % confidence interval | |
| $N_0$ | 16543~82550 |
| $F$ | 0.0711~0.0143 |

**Table 7.** Catch-effort data of whaling in the north of the Aleutian Islands. Following the DeLury's method, it is estimated that $N_0$ is about 5,000 and the ratio of catch per unit effort against the population, $k$, about 0.0005

| Period | 1954 | | | 1955 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Catch | Effort (catcher×day) | C.P.U.E. | Catch | Effort (catcher×day) | C.P.U.E. |
| June 1~10 | | 10 | 0 | | | |
| June 11~20 | | | | | | |
| June 21~30 | | | | 2 | 4.5 | 0.4 |
| July 1~10 | 35 | 10 | 3.5 | 240 | 72 | 3.3 |
| July 11~20 | 31 | 10 | 3.1 | 215 | 90 | 2.4 |
| July 21~31 | | | | 260 | 99 | 2.6 |
| August 1~10 | 95 | 25 | 3.8 | 59 | 18 | 3.3 |
| August 11~20 | | 5 | 0 | | | |
| August 21~31 | 157 | 45 | 3.5 | 99 | 54 | 1.8 |
| September 1~10 | 96 | 50 | 1.9 | 127 | 72 | 1.8 |
| September 11~20 | 170 | 60 | 2.8 | 175 | 54 | 3.2 |
| Total | 584 | 215 | 2.7 | 1177 | 463.5 | 2.5 |

れば，推定値が2倍になっていることから，逆に，前年に再捕されなかった標識クジラの約半分しか次の年には漁場に洄游しなかったことになる*。もちろん，これは一つの推定にすぎないのであって，強く主張すべきものではない。

Table 7 から CPUE と努力数をつかって，DeLury[1),2)] にならって資源量，漁獲率を計算すると，両年をこみにして CPUE と累積努力とでは，1隻1日当の漁獲率は $k=0.000507$，又資源量は $N_0=6100$，CPUE と累積漁獲量の式からでは，$k=0.000588$，$N_0=4813$ その 95 %信頼限界は 1771～＋∞（負の部分をのぞく）となって，極めて広いものとなっている。両方の場合とも，回帰は5％水準で有意でない。（Appendix 参照のこと）

標識放流のデータから資源量を推定するには，標識発見率を補正しなければならないが，これを約8割とみると，1954 年では 6000～45000 頭，1955 年では 13000～66000 頭となる。努力量を用いた計算とも合せ考えて，5千頭から5万頭と考えると，大きなあやまりはないであろう。（Appendix 参照のこと）

## V，総　　括

1) 漁業によって資源が次第に減少する場合について，標識発見数から漁期初めの資源量を推定する最尤解を求めた。モデルとしては，Poisson 分布及び二項分布を用いた。

2) 模型的実験によって数値例を示した。普通の条件のもとでは，モデルとしての分布の差，及び二重標識の影響は無視できる。

3) 北洋のナガスクジラの標識試験結果を用いて計算した。1954 年に標識したものがすべて翌年も同一漁場にもどってくるものと仮定すると，1955 年の資源量は前年の約2倍となる。標識試験の結果の外に，漁獲量，努力量の資料も解析した。これ等の結果を綜合して，資源量は5千から5万頭の間であろうと考えられた。

## 文　　献


1) De Lury, D.B. : "On the estimation of biological populations", *Biometrics*, **3**, 145～167, (1947).

2) ———— : "On the planning of experiments for the estimation of fish populations", *J. Fish. Res. Board Canada*, **8**, 281-307 (1951).

3) 伊東英世・渡瀬節雄・秋岡正時 : 1954 年度に於ける三陸，北海道沖及び北洋に於ける鯨族標識調査報告，捕鯨船舶装備改善委員会，pp. 47～109, (1955).

4) 川上武彦 : *Ibid.*, pp. 111～130.

5) 日本捕鯨協会 : 北洋産鯨族資源の生物学的調査報告，(1956).

6) Schnabel, Z.E. : "Estimation of the total fish population of a lake", *Amer. Math. Monthly*, **45**, 348～352, (1938).

7) 吉原友吉 : "生物資源量の推定法"，日生態会誌，**4**，177～182，及び **5**，37～41，(1955).


## Appendix

De Lury[2)] は自然死亡及び漁場への出入がない時に，漁獲量と努力量の統計から資源量を推定する方法を発表している。その方法の概略は次のとおりである。

$C(t)$ : CPUE

$E(t)$ : $t$ 期間の初めまでの累積努力量

$K(t)$ : 〃　　〃 漁獲量

$k$ : 単位努力当りの漁獲率

$N_0$ : 漁期初めの資源量

---

* 標識の脱落ということもあるらしい。

以上のようにすると

$$\log C(t)=\log kN_0-0.4343\,kE(t) \qquad (1)$$

及び

$$C(t)=kN_0-kK(t) \qquad (2)$$

という関係がなり立つ。これ等の式は $E(t)$ と $\log C(t)$，及び $K(t)$ と $C(t)$ の間に直線関係のあることを示しているので，最小自乗法によつて直線をあてはめると，$k$ 及び $N_0$ が推定される。

実際のデータに直線をあてはめるのに，1954，1955 両年をこみにして一本の直線をあてはめた。たゞし，$E(t)$ 及び $K(t)$ は別々にもとめた。このようなことは，両年で $N_0$，$k$ が変らない時は，全く正しいことである。

各点にはその期間の努力数に比例した重みをつけた。又(1)式を用いる時は，対数をとるために，さらに $(2.303\,C(t))^2$ をかけて重みを補正した。そのために，点の数が(2)の場合では 16 であるが，(1)の場合には $C(t)$ が 0 となつて重みが 0 となる点が 2 つあつたので，14 点となつた。

このようにして直線をあてはめてみたが，どちらの場合も回帰は全く有意とはならなかつた。推定値としては，(1)からは $k=0.000507$，$N_0=6100$，又(2)からは $k=0.000588$，$N_0=4813$，95 %の信頼限界は 1771 ～(＋∞，－∞)～－3186 と出た。ここで上限が負となつたのは，回帰が有意でないために ＋∞ を通りこして負となつたものである。もし負の値をゆるさないとすれば，下限は 1771 よりさらに小さくなる。

DeLury は標識試験と CPUE の解析とを組合せることを提案している。いろいろな誤差について考えてみると，標識試験では漁場への出入，自然死亡はすべて結果を大きめにかたよらせるようにはたらく。一方 CPUE の解析では，はいつてくるものがある時は結果を大きめにかたよらせるが，出ていくものがある時，自然死亡のある時は，ともに小さめにかたよらせる。その意味からいうと，CPUE の解析結果が標識試験の結果より小さく出たことはうなずけることである。正しい値はこれ等の中間にあると想像される。

# マイワシ及びカタクチイワシの経年漁獲量の推算
## ——イワシ加工品生産高を利用して——

栗田　晋・田中千代子
(東海区水産研究所)

# Estimation of Annual Catches of Sardine and Anchovy in Japan, 1926-50
## —Using the Amounts of Processed *Iwashi* Products—

Susumu KURITA and Chiyoko TANAKA

In the statistical yearbook compiled by Japanese Ministry of Agriculture and Forestry—called "Norin Tokei" for short— the annual catch of *iwashi* for the period of 1926 to 1950 are not broken down by species such as sardine, *Sardinops melanosticta* (T. & S.) and anchovy, *Engraulis japonica* (HOUTTUYN). For the purpose of estimating the catch during the above period we assumed that a multiple regression equation (2) might represent the relation between the annual catches of anchovy ($Y$), *iwashi* ($G$), and the output of processed *iwashi* products ($P_1$, $P_2$, ……), statistics of which are available in "Norin Tokei". For the statistics of $Y$ during the period under study we modified and made use of anchovy catch in "Norin Tokei" for the years of 1915 to 1925, and of data from investigations conducted by the Imperial Fisheries Experimental Station in 1932, 1949 and 1950 in collaboration with prefectural fisheries agencies (Table 3). The statistics of $G$, $P_1$, $P_2$, ……were obtained from "Norin Tokei" with no modification (Tables 2 & 3). Applying these statistics in equation (2), we estimated the value of the coefficient of partial regression for each item by method of least squares and then tested the significance of the coefficients.

The results of the present study have revealed that of all combinations one combining $G$ (catch of *iwashi*) and $P_1$ (boiled-dried *iwashi*) and one for $P_1$ and $P_2$ (dried-salted *iwashi*) show the highest coefficient of correlation between observed catches of anchovy and the estimate with significant (5% level) coefficients of partial regression. The equations of regression (6) and (8) were introduced therefrom.

With help of equation (6) and $G=X+Y$, the annual catches of anchovy and sardine including round herring, *Etrumeus micropus* (T. & S.), were estimated for 1905–53 and the errors of the estimation were discussed from several points (Section Ⅵ and Table 4). Shown in Figures 1 and 2 are confidence intervals of the expected values of anchovy catch, and comparison of estimated catches of sardine with observed catches of sardine and *iwashi*. In Table 5 the annual catches of sardine and anchovy were tabulated for 1915–50, as intended for the present research, in unit 1,000 metric tons, including observed catches which were modified by the authors as in Table 3, and estimated ones for years when not observed.

Coefficients of multiple correlation between estimated and observed catches are 0.998 for sardine and 0.89 for anchovy (Table 6). The estimated values for sardine in Table 5 may be as much reliable as "Norin Tokei", but those of anchovy are supposed to be useful only for tracing the annual trend of catch.

## Ⅰ. はしがき

イワシ類に関して，農林統計では，これをマイワシ *Sardinops melanosticta* (T. & S.)，カタクチイワシ *Engraulis japonica* (HOUTTUYN)（セグロイワシ，以下カタクチと略称する）等の魚種別に分けた

1956 年 7 月 12 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 249 号

全国漁獲量が，大正 15 年より昭和 25 年までの 25 年間は調査されていないので，水産資源の研究その他に支障がある。例えば，昭和年代に入つてからのカタクチ漁獲量の全国的消長は，マイワシの大変動の陰にかくれて，概況すらもわからないし，また当時のマイワシ激減の模様は，イワシ類の総漁獲量によつて見る外はなかつたが，これがどの程度に確いであるか疑問である。この時期におけるイワシ類の魚種別漁獲量の推算を試みた所以である。

さいわい，農林統計は大正 15 年以前には長年にわたつて魚種別になつていたし，その他の機関で魚種別に調べた年もその後にあるので，もし他の統計資料—長年引続いて全国的に調査した—で，これらマイワシやカタクチの漁獲量と関係の深そうなものがあるならば，その間の関係を多重回帰式として求め，次にこの式を使つて，他の年の魚種別漁獲量をそれぞれ推定する方法が考えられるわけである。たゞし，この関係が深いかどうか，つまり推定の精度がよいか否かは，回帰式中の係数の有意性の検定その他の方法によつて後から判断するのである。推算の方式はこれ以外にもあろうが，ここではそれは論じない。

回帰式の基礎にする統計資料として上記の条件に適うものは，イワシ加工品の生産高位で，その外には一寸見当らない。或る県の或る年について，イワシの魚種別漁獲量を計算した例はあるし*，また一般に，加工品の生産高とその歩留りとから加工原料の漁獲量の推定を行い，漁獲量統計の検討をすることは加工利用の研究者によつて行われている**ので，加工品生産高の統計を利用することは別に目新しいことでもないのである。

## Ⅱ．イワシ魚種別漁獲量及び加工品生産高の統計資料

全国的なイワシ類の魚種別漁獲量を発表しているのはまず農林統計であるが，その魚種の分け方には時代によって Table 1 の如く変遷がある。農林統計以外では，昭和 7 年度について全国各水産試験場が農林省水産試験場を中心として連絡調査を行つた結果，マイワシ・セグロ・ウルメ別の漁獲量（東京，神奈川，高知，佐賀の各府県は未報告で含まぬ）を発表し[1]，昭和 24，25 両年については同じく農林省水産試験場（途中で海区水産研究所と名称が変る）が，全国の地方庁水産関係機関に委託して，マイワシ・ウルメ・カタクチ・シラス別の漁獲量（瀬戸内海各府県，和歌山県，東京都は調査に加わつていない）を調査している[2][3]。

**Table 1.** Period of year in which catches of various species of *iwashi* are or are not shown in "Norin Tokei", statistical yearbook of Ministry of Agriculture and Forestry

| Period | Number of years | Species classified of *iwashi* catch |
|---|---|---|
| 1905～1921 | 17 | S，A |
| 1922～1925 | 4 | S，A，R |
| 1926～1950 | 25 | Not classified |
| 1951 and 1952 | 2 | S，A，R |
| Since 1953 | — | S，A，R，L* |

S=Sardine，A=Anchovy，R=Round herring，L=Larval fish.
*Chiefly consisting of *iwashi* larva.

また農林統計の昭和 26 年以降の魚種別漁獲量は，それ以前のものとは全く異なつた方法—標本調査法—によつているのに対して，加工品の方は従来通りの表式調査によつているので，この研究では使わぬことにした。上述の昭和 7，24，25 年の分は農林統計ではないが，やはり表式調査で方法が似通つているから，そこで得られた漁獲量の魚種別の比率で，同じ年の農林統計のイワシ類漁獲量を按分したものならば，農林統計と同様に扱つて差支えないと考えた。それからウルメは Table 1 及び上述の通り資料が僅か 7 年で少いし，漁獲量も僅かであるから，マイワシに含めて扱うことにした。

イワシ加工品生産高の方は，農林統計では明治 38 年から田作（素乾），塩乾，煮乾，塩蔵，粕，干鰯の 6 種が水産製造高として掲上され，魚種の区分は明治 42 年からはこの中で塩乾，煮乾，塩蔵品がマイワシ・

* 発表はないが中井甚二郎氏，** 東秀雄氏が計算された由である。

カタクチ（セグロ）別，大正 11～14 年は更に塩乾品がウルメまで分けられているが，大正 15 年以降は魚種の区分はなく全部イワシとして一括され，現在に至っている（Table 2）。

**Table 2.** Production of processed *iwashi* in Japan, 1915–50
(Unit : 10,000 kans 37.5 metric tons)

| Year | | | $P_1$ | | | $P_2$ | | | | $P_3$ | $P_4$ | | | $P_5$ | $P_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | S | A | Total | S | A | R | Total | | S | A | Total | | |
| Taisyo | 4 | 1915 | 124 | 350 | 474 | 155 | 58 | | 213 | 44 | 108 | 30 | 138 | 726 | 458 |
| | 5 | 1916 | 157 | 421 | 578 | 226 | 33 | | 259 | 44 | 187 | 16 | 203 | 909 | 325 |
| | 6 | 1917 | 228 | 328 | 556 | 362 | 31 | | 393 | 32 | 292 | 13 | 305 | 1096 | 593 |
| | 7 | 1918 | 267 | 372 | 639 | 288 | 56 | | 344 | 33 | 208 | 15 | 223 | 736 | 280 |
| | 8 | 1919 | 301 | 444 | 745 | 215 | 39 | | 254 | 36 | 430 | 33 | 463 | 791 | 449 |
| | 9 | 1920 | 329 | 445 | 774 | 253 | 50 | | 303 | 45 | 258 | 17 | 275 | 1003 | 336 |
| | 10 | 1921 | 257 | 479 | 736 | 289 | 38 | | 327 | 58 | 219 | 11 | 230 | 761 | 205 |
| | | | | | | S | A | R | Total | | | | | | |
| | 11 | 1922 | 309 | 405 | 714 | 244 | 105 | 42 | 391 | 69 | 255 | 27 | 282 | 701 | 196 |
| | 12 | 1923 | 383 | 434 | 817 | 295 | 63 | 48 | 406 | 50 | 478 | 25 | 503 | 1260 | 175 |
| | 13 | 1924 | 447 | 384 | 831 | 367 | 58 | 53 | 478 | 51 | 445 | 33 | 478 | 1529 | 200 |
| | 14 | 1925 | 388 | 368 | 756 | 294 | 47 | 68 | 409 | 45 | 399 | 23 | 422 | 1821 | 189 |
| Syowa | 1 | 1926 | | 833 | | | 483 | | | 29 | | 281 | | 1508 | 290 |
| | 2 | 1927 | | 821 | | | 457 | | | 22 | | 329 | | 1897 | 114 |
| | 3 | 1928 | | 1098 | | | 681 | | | 30 | | 348 | | 1655 | 609 |
| | 4 | 1929 | | 1058 | | | 810 | | | 24 | | 514 | | 2487 | 434 |
| | 5 | 1930 | | 1194 | | | 754 | | | 35 | | 374 | | 2965 | 213 |
| | 6 | 1931 | | 1250 | | | 770 | | | 33 | | 422 | | 3633 | 387 |
| | 7 | 1932 | | 1163 | | | 684 | | | 32 | | 398 | | 4940 | 665 |
| | 8 | 1933 | | 1386 | | | 870 | | | 36 | | 563 | | 7030 | 577 |
| | 9 | 1934 | | 1315 | | | 815 | | | 29 | | 375 | | 7223 | 533 |
| | 10 | 1935 | | 1597 | | | 838 | | | 27 | | 355 | | 6050 | 581 |
| | 11 | 1936 | | 1512 | | | 866 | | | 21 | | 354 | | 8174 | 365 |
| | 12 | 1937 | | 1239 | | | 541 | | | 21 | | 350 | | 5614 | 125 |
| | 13 | 1938 | | 1544 | | | 868 | | | 33 | | 425 | | 4017 | 153 |
| | 14 | 1939 | | 1510 | | | 858 | | | 35 | | 475 | | 4505 | 347 |
| | 15 | 1940 | | 1497 | | | 998 | | | 27 | | 382 | | 2817 | 271 |
| | 16 | 1941 | | 1931 | | | 2236 | | | 38 | | 591 | | 1772 | 357 |
| | 17 | 1942 | | 2462 | | | 1474 | | | 35 | | 213 | | 492 | 20 |
| | 18 | 1943 | | 1320 | | | 762 | | | 15 | | 124 | | 184 | 16 |
| | 19 | 1944 | | 956 | | | 311 | | | 14 | | 175 | | 147 | 16 |
| | 20 | 1945 | | 559 | | | 314 | | | 2 | | 49 | | 75 | 2 |
| | 21 | 1946 | | 894 | | | 237 | | | 2 | | 169 | | 221 | 9 |
| | 22 | 1947 | | 742 | | | 307 | | | 7 | | 336 | | 227 | 33 |
| | 23 | 1948 | | 1056 | | | 302 | | | 36 | | 193 | | 117 | 8 |
| | 24 | 1949 | | 1724 | | | 259 | | | 60 | | 307 | | 141 | 20 |
| | 25 | 1950 | | 1851 | | | 399 | | | 94 | | 95 | | 305 | 57 |

$P_1$=Boiled and dried ……煮乾イワシ
$P_2$=Dried and salted ……塩乾イワシ
$P_3$=Dried anchovy……田　作
$P_4$=Salted……塩蔵イワシ
$P_5$=Fish guano from *iwashi*…イワシ粕
$P_6$=Dried sardine ……干　鰯
S =Sardine ……マイワシ
A =Anchovy……カタクチ
R =Round herring ……ウルメ

Source: " Norin Tokei ",

Figures prior to 1941 include products consumed by fisherman, while these after 1940 indicate only products for marketing.

### Ⅲ. 統計資料の補正

推定の目的が昭和年代のところにあるので，回帰式を求めるのに統計技術の幼稚な，あまり古い時代の資料を用いては，かえって精度を落すことになる。その意味で内地沖合遠洋漁獲高が統計に載り初めた大正 4 年より前の統計は使わぬこととした。その頃は漁撈の技術も幼稚で，漁業や加工業に関係のある諸産業や交

通機関の状態も，昭和年代とはかなり異なつていたと思われる。

さて，農林統計の大正4～14年のイワシ漁獲量は沿岸漁獲物（高）と内地沖合遠洋漁業漁獲高との二本立となつており，後者は魚種別になつていないので，分ける必要がある。そこで後者の内訳を県別に見ると，千葉，茨城等で全国の8～9割を占め（沿岸と沖合の区別があいまいで，他の県では沿岸に入れるものをこれらの県では沖合に多く入れたものと思われる），その数量も全国の沿岸漁獲高とくらべて少いので，これらの県のイワシ年漁獲量の魚種別比率は沿岸と沖合であまり変らないと見て，それぞれ沿岸における比率を使つて沖合の魚種別漁獲量を出し，これを上述の主な数県のみで加えた比率で，沖合の全国漁獲量を魚種別に按分し，それぞれ沿岸漁獲高に加えた。次に前述の昭和7年の調査結果から，朝鮮，樺太，台湾，関東州を除いた内地の分のみをとつた。この場合未報告の府県は何れも漁獲量が僅かであるから，全国の魚種別比率を出すにはこれらを省いても差支えないであろう。昭和24，25年の委託調査には瀬戸内海沿岸，和歌山県，東京都の満足がないが，当時瀬戸内海ではカタクチが圧倒的に多かつたらしいし*，和歌山県と東京都のイワシ漁獲量は極めて少いので，前者の農林統計のイワシ漁獲量は全部カタクチとして加え，和歌山，東京の分は省いた。この分の全国中に占める比率が多くないので，上述の便法による誤差は僅かと思われる。かくして得た昭和7，24，25年の全国のマイワシ及びカタクチ漁獲量の，魚種別の比率を使つて，それぞれ同じ年の農林統計のイワシ漁獲量を按分した。以上の補正を施した結果をまとめたものがTable 3である。

**Table 3.** Catch of sardine and anchovy landed in Japan, 1915–25, 1932, 1949–50

| Year | | Catch $10^4$ kans=37.5 metric tons | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Sardine ($X$) | Anchovy ($Y$) | *iwashi* ($G$) |
| Taisyo | 4 | 6160 | 2540 | 8699 |
| | 5 | 6270 | 3250 | 9523 |
| | 6 | 9870 | 2350 | 12221 |
| | 7 | 6720 | 2250 | 8963 |
| | 8 | 7020 | 3250 | 10275 |
| | 9 | 9200 | 3000 | 12202 |
| | 10 | 7860 | 2410 | 10263 |
| | 11 | 8360 | 2380 | 10741 |
| | 12 | 10820 | 2660 | 13486 |
| | 13 | 11270 | 2510 | 13780 |
| | 14 | 13000 | 2440 | 15435 |
| Syowa | 7 | 26160 | 1600 | 30755 |
| | 24 | 8760 | 3840 | 12597 |
| | 25 | 10150 | 4860 | 15008 |
| Mean | | 10330 | 2810 | 13140 |

1. Excludes landings on the former colonies and oversea territories.
2. Catches of *iwashi* are the total of coastal and offshore fisheries as indicated in "Norin Tokei."
3. Catches of sardine and anchovy are rounded up, as they are modified from figures in "Norin Tokei" by the authors' method explained in sections Ⅱ and Ⅲ of this paper.
4. Sardine here includes round herring.

次に加工品であるが，粕や干鰯の様な肥料は昔は重要であつたが，昭和年代に入つてからは，金肥の普及，輸送機関の発達，一般加工製造設備の漸増と共にその生産高や需要度の減じた地方が多く，これらの生産高と漁獲量との関係が著しく変つたらしいので，肥料は割愛して，食料品の4種のみを取扱うことにした。

## Ⅳ. 推算の方式

推定の基となる式を一般的に次のように表わす。

$$E(Y)=f(G,\ P_1,\ P_2,\cdots\cdots;\ \alpha_0,\ \alpha_1,\ \alpha_2,\cdots\cdots) \quad . \qquad (1)$$

* この海区のカタクチ漁獲量は昭和26年に1340万貫，同海区イワシ類の86%で，この率はその後年を逐うて増大している。

たゞし，

$Y$ ——魚種別年漁獲量

$G$ ——イワシ類の年総漁獲量（マイワシ・ウルメ・カタクチの和）

$P_1$, $P_2$, ……——各イワシ加工品年生産高（重量）

$\alpha_0$, $\alpha_1$, $\alpha_2$, ……——母数

$E(\ )$——期望値

$Y$, $G$, $P_1$, ……の単位は同じとする。

ここで，$G$, $P_1$, …… は推定の基となるもので確定変数，$Y$ は確率変数と考える。つまり，$G$ や $P_1$, …… がきまっても $Y$ は一義的にきまらず，$E(Y)$ を中心に確率変動をすると仮定する。そこで，もし $f$ の形が $\alpha_0$, $\alpha_1$, …… の一次形式で（$G$, $P_1$, $P_2$, …… に対してはどの様な函数でもよい），$Y$ が正規分布をし，その分散が $G$, $P_1$, …… にかゝわらず一定ならば，$\alpha_0$, $\alpha_1$, …… は偏回帰係数で，所要の統計値の判っている年について普通の最小自乗法を使えば，その不偏推定量を計算することが出来，その有意性の検定も可能である。

実際には $G$, $P_1$, …… の値にも誤差が含まれている筈であるが，その程度が相対的にも不明であるから* Deming の新しい最小自乗法[4]は使えない。

$f$ の形としては計算の労力を少くする為と，統計値のばらつきがかなり大きいことから，複雑を避けて，次のように最も簡単な，$G$, $P_1$, …… の一次式を使うことにした。

$$E(Y)=\alpha'+\alpha_0 G+\alpha_1 P_1+\alpha_2 P_2+\alpha_3 P_3+\alpha_4 P_4 \qquad (2)$$

今，$Y$, $G$, $P_1$, …… でそれぞれ平均値を表わし，

$$Y-\bar{Y}\equiv y,\quad G-\bar{G}\equiv g,\quad P_1-\bar{P}\equiv p_1,\ \cdots\cdots \qquad (3)$$

と書けば，（2）は

$$E(y)=\alpha_0 g+\alpha_1 p_1+\alpha_2 p_2+\alpha_3 p_3+\alpha_4 p_4 \qquad (4)$$

となる。

$Y$ としてはマイワシ（ウルメを含む）でもカタクチでもよいわけであるが，考えている期間では前者が後者に比べてはるかに多い。そこで，前者の変動はイワシ類全体の変動に似ており，変動係数を考えると推定の精度も後者より高くなるから，$Y$ としてカタクチをとり，その精度を上げることを考えた方が有効である。

## V. 計算の結果

Tabl 2 の各加工食料品の生産高（$P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$）の中，大正 4～14 年，昭和 7, 24, 25 年の分と，Table 3 のイワシ類（$G$）及びカタクチ（$Y$）の漁獲量を（3）及び（4）式に入れ，普通の最小自乗法で偏回帰係数 $\alpha_0$, $\alpha_1$…… の推定値 $a_0$, $a_1$, …… を求めた。そしてその有意性を検定すると**，煮乾に対する係数 $a_1$ の外は全部，有意（5% 水準）とならない。しかし，$G$, $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$ の中で色々な組合せを作って同様な計算を行い，計算の労力と精度より見て最も有効なものを求めると，$G$ と煮乾（$P_1$）の組と煮乾（$P_1$）と塩乾（$P_2$）の組の 2 組を得る。これらは何れも偏回帰係数が有意（5% 水準）となり，$Y$ の推定値と統計値の相関係数，つまり $Y$ と $G$, $P_1$, $Y$ と $P_1$, $P_2$ の重相関係数は何れも 0.89 である。この

* 尤も，誤差の程度が判っても今の場合は点のばらつきが小さくないので，Deming の方法における線型化の過程で計算誤差が大き過ぎたり，計算の労力が過重でやはり実用になるまい。

** 有意性の検定は $F=a_i^2(n-j-1)/S^2C_{ii}$ による。ここに，

$a_i$——偏回帰係数の推定値

$n$ ——統計の年数（この場合は 14）

$j$ ——確定変数の数

$S^2=\Sigma(\hat{Y}-Y)^2$, $\hat{Y}$——推定漁獲量

$C_{ii}$——$a_1$, $a_2$, …… を求める際の正規方程式の，係数の行列に対する逆行列の，$i$ 行 $i$ 列の要素。

$F$ の自由度は $n_1=1$, $n_2=n-j-1$。

程度ならば何れも実用になりそうであるが，$G$ と $P_1$ を使う式の方が加工品が1種類であるし，またイワシ類の総漁獲量が使われているので，好都合と思われる。

ここに得られた回帰式は

$$y=-0.09184g+1.7546p_1 \qquad (5)$$

書き直して

$$\hat{Y}=2468-0.09184G+1.7546P_1 \qquad (6)$$

単位は万貫である。また，マイワシの推定漁獲量 $\hat{X}$ は $\hat{X}=G-\hat{Y}$ であるから

$$\hat{X}=-2468+1.0918G-1.7546P_1 \qquad (7)$$

煮乾（$P_1$）と塩乾（$P_2$）を使った場合の回帰式は

$$\hat{Y}=2944+1.524P_1-4.053P_2 \qquad (8)$$

（6）又は（7）式を使って，マイワシ及びカタクチ漁獲量の推定値を明治38年から昭和28年まで求め，これを屯の単位に換算した。その中実測統計値のある年（著者等によって補正されたもの，たゞし大正3年以前と昭和26年以降は統計値そのまま）について，それぞれ対比して推定誤差を出したのが Table 4 である。しかして，大正4年～昭和25年の間，実測値のない年は推定値を入れて補い，魚種別漁獲量の揃った統計表としてまとめたものが Table 5 であって，これが本研究の目的とするものである。

**Table 4.** Comparison of estimated catch with observed one
(Unit: 1,000 metric tons)

| Year | | | Sardine | | Anchovy | | Error of estimation | Sum of sardine and anchovy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | O | E | O | E | O−E | |
| Meizi | 38 | 1905 | 119 | 49 | 32 | 102 | −70 | 151 |
| | 39 | 1906 | 116 | 39 | 26 | 103 | −77 | 142 |
| | 40 | 1907 | 125 | 54 | 34 | 105 | −71 | 159 |
| | 41 | 1908 | 112 | 54 | 48 | 106 | −58 | 160 |
| | 42 | 1909 | 123 | 68 | 49 | 104 | −55 | 172 |
| | 43 | 1910 | 132 | 78 | 54 | 108 | −54 | 186 |
| | 44 | 1911 | 128 | 79 | 59 | 108 | −49 | 187 |
| Taisyo | 1 | 1912 | 146 | 139 | 105 | 113 | −8 | 251 |
| | 2 | 1913 | 172 | 164 | 97 | 104 | −7 | 269 |
| | 3 | 1914 | 210 | 217 | 107 | 100 | 7 | 317 |
| | 4 | 1915 | 231 | 232 | 95 | 94 | 1 | 326 |
| | 5 | 1916 | 235 | 259 | 122 | 98 | 24 | 357 |
| | 6 | 1917 | 370 | 371 | 88 | 87 | 1 | 458 |
| | 7 | 1918 | 252 | 232 | 84 | 104 | −20 | 336 |
| | 8 | 1919 | 264 | 279 | 122 | 106 | 16 | 386 |
| | 9 | 1920 | 345 | 356 | 113 | 101 | 12 | 458 |
| | 10 | 1921 | 294 | 279 | 90 | 106 | −16 | 384 |
| | 11 | 1922 | 314 | 300 | 89 | 103 | −14 | 403 |
| | 12 | 1923 | 406 | 406 | 100 | 100 | 0 | 506 |
| | 13 | 1924 | 423 | 417 | 94 | 100 | −6 | 517 |
| | 14 | 1925 | 488 | 490 | 92 | 89 | 3 | 580 |
| Syowa | 7 | 1932 | 1094 | 1091 | 60 | 63 | −3 | 1154 |
| | 24 | 1949 | 329 | 310 | 144 | 163 | −19 | 473 |
| | 25 | 1950 | 381 | 400 | 182 | 163 | 19 | 563 |
| | 26 | 1951 | 478 | 579 | 282 | 181 | 101 | 760 |
| | 27 | 1952 | 348 | 480 | 290 | 158 | 132 | 638 |
| | 28 | 1953 | 396 | 454 | 243 | 185 | 58 | 639 |

O——Catch observed.
E——Catch estimated by the authors' method and equation (6).
The period from 1915 to 1950 are available of the authors' method.

**Table 5.** Catch of sardine and anchovy landed in Japan, 1915–50
(Unit: 1,000 metric tons)

| Year | | | Catch | | | Year | | | Catch | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Sardine | Anchovy | Total *iwashi* | | | | Sardine | Anchovy | Total *iwashi* |
| Taisyo | 4 | 1915 | 231 | 95 | 326* | Syowa | 8 | 1933 | **1481** | **44** | 1525* |
| | 5 | 1916 | 235 | 122 | 357* | | 9 | 1934 | **1385** | **82** | 1467* |
| | 6 | 1917 | 370 | 88 | 458* | | 10 | 1935 | **1307** | **71** | 1378* |
| | 7 | 1918 | 252 | 84 | 336* | | 11 | 1936 | **1586** | **42** | 1628* |
| | 8 | 1919 | 264 | 122 | 386* | | 12 | 1937 | **1145** | **63** | 1208* |
| | 9 | 1920 | 345 | 113 | 458* | | 13 | 1938 | **989** | **95** | 1084* |
| | 10 | 1921 | 294 | 90 | 385* | | 14 | 1939 | **999** | **92** | 1091* |
| | 11 | 1922 | 314 | 89 | 403* | | 15 | 1940 | **754** | **112** | 866* |
| | 12 | 1923 | 406 | 100 | 506* | | 16 | 1941 | **1089** | **110** | 1199* |
| | 13 | 1924 | 423 | 94 | 517* | | 17 | 1942 | **685** | **176** | 861* |
| | 14 | 1925 | 488 | 92 | 580* | | 18 | 1943 | **461** | **126** | 587* |
| Syowa | 1 | 1926 | **429** | **99** | 528* | | 19 | 1944 | **250** | **121** | 371* |
| | 2 | 1927 | **517** | **91** | 608* | | 20 | 1945 | **155** | **105** | 260* |
| | 3 | 1928 | **573** | **103** | 676* | | 21 | 1946 | **241** | **118** | 359* |
| | 4 | 1929 | **675** | **92** | 767* | | 22 | 1947 | **240** | **109** | 349* |
| | 5 | 1930 | **690** | **99** | 789* | | 23 | 1948 | **247** | **128** | 375* |
| | 6 | 1931 | **954** | **81** | 1026* | | 24 | 1949 | 329 | 144 | 473* |
| | 7 | 1932 | 1094 | 60 | 1154* | | 25 | 1950 | 381 | 182 | 563* |

1. Excludes landings on the former colonies and oversea territories.
2. Figures in heavy type are the catch estimated by the authors.
3. Figures with an asterisk have been converted from those indicated in kans in "Norin Tokei."
4. Figures without asterisk are slightly modified by the authors from those tabulated in "Norin Tokei." See sections Ⅱ and Ⅲ of this paper for explanation.
5. Sardine here includes round herring.

## Ⅵ. 結果の吟味

前節でカタクチ漁獲量を推定するのに，（1）イワシ類漁獲量と煮乾イワシ生産高，（2）煮乾イワシと塩乾イワシの生産高の2組が有効であることを知った。本研究では実用が主眼で，これらの理由を究めるのが目的ではないから，深入りはしないことにするが，たゞ，全国的に見れば煮乾イワシにするには小型魚を使うのが適当であること等の為にカタクチが主に用いられ，一方その生産高も多く，イワシ加工食料品中第1位で，過去現在を通じて安定しているので，これがカタクチ漁獲量と関係が深いことは肯ける。従つて，前節の結果は決して偶然ではないと思われる。また，塩乾イワシには煮乾とは逆に主としてマイワシやウルメを使い，生産高は煮乾に次いで第2位を占め，安定しているので，マイワシ漁獲量とは正の相関，カタクチとは負の相関があることが予想され，ここで統計的にそれを裏付けていると言えるのである。

次に（6）式を使つた推定の精度を吟味しよう。まず推定の方式（Ⅳ）で種々の仮定を設けているのでこれを調べて見る。第一に $G$, $P_1$, …… を確定変数と見る点であるが，実際には勿論これらに誤差が含まれているであろう。しかし，前に述べたようにその場合の適当な方式がないし，またもともとこれらは推定の基礎であるから，このように見ることは常識的でもあり，無理ではあるまい。次に，$Y$ が正規分布をし，その分散が $G$, $P_1$, $P_2$, …… の値にかかわらず一定であると仮定した点については，遺憾ながら吟味の資料がない。それから，使つた統計値——漁獲量や加工品生産高——は適当に分布せず，偏りがある。例えば，大正年代のものは変動の範囲が比較的に少くてまとまつているが，このような経済統計では計画的に集め得るものではなく，やむを得ないことと言えるであろう。たゞ実用上には精密な推定値を要求されてはいないであろうから，以上のことは何れもさほどの支障とはならないと思う。要するに著者等の推定方式には，数学的厳密さという点から見るとこの程度に不満があり，精度の限界があることを念頭に置くべきである。

推定値を実際の統計値と比較して精度を当つて見ると（Table 4），カタクチの推定値が明治時代には多い

方に，昭和 26 年以降では少い方に，それぞれ著しく偏っていることが判る。これは（6），（7）式がこれらの年代に適用出来ないことを示し，先に，これらの年代の資料を，回帰式を求める際に特に除外して用いなかつたことを是認させる。それに反し，大正 4～14 年，昭和 7, 24, 25 年については何れも偏りが見られず，（6），（7）式をこの期間に内挿して使うことが許されることを示しているようである。

（6），（7）式を使って計算した $E(Y)$ の信頼範囲（95%）*，推定漁獲量 $\hat{X}$ 及び実際の漁獲量をそれぞれ図示した（Fig. 1 & 2）。なお，Fig. 2 には（6），（7）式を適用するのが妥当でない時期（大正 3

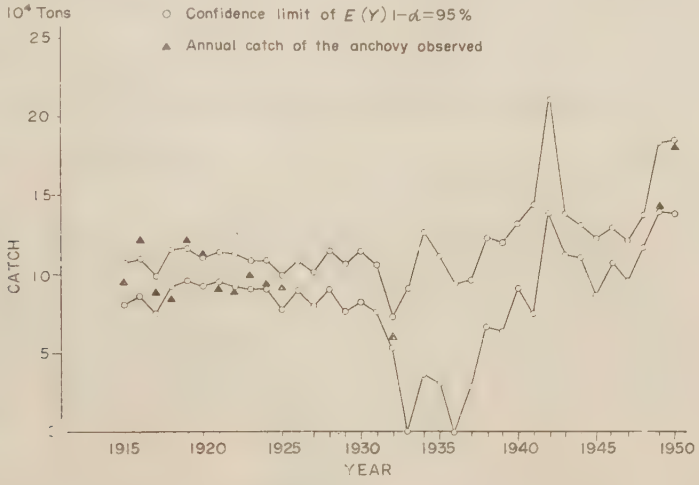



**Fig. 1.** Confidence intervals of the expected value of the annual catch of anchovy compared with the observed one.

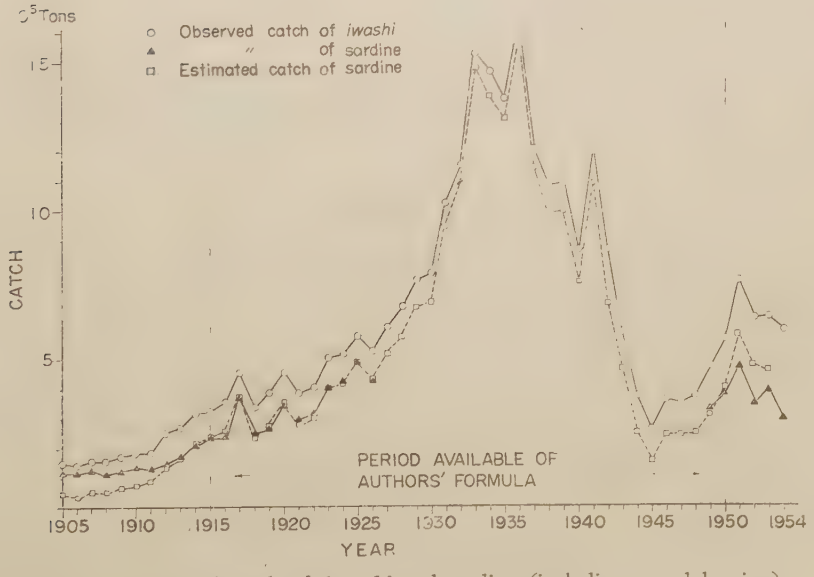



**Fig. 2.** Observed catch of *iwashi* and sardine (including round herring), and estimated catch of sardine.

* $t=|\hat{Y}-E(Y)|\sqrt{n-3}\Big/S\sqrt{\frac{1}{n}+C_{11}g^2+2C_{12}gp_1+C_{22}p_2^2}$

による。ただし，$n=14$, $S$, $C_{11}$, …… は前掲。$g$, $p_1$, $p_2$ の値が変れば信頼範囲は変るのである。

年以前及び昭和 26 年以降）を点線で区別してある。たゞし $Y$ は $E(Y)$ の信頼範囲の中央点であつて，図中には示されていない。実際の漁獲量と推定値との相関係数を知る為に $G$, $P_1$, $P_2$ に対する $Y$ や $X$ の相関係数をそれぞれ求めると Table 6 の通りで，重相関係数 $R$ は何れもかなり大きく，特にマイワシに対する G と $P_1$ の $R$ は 0.998 で非常に大きい。なお，ここに同じ 0.89 が 3 ケ所に現われているが，丸めたための全くの偶然である。

また標準推定誤差 $S$ は 444 万貫，変動係数（普通の C.V. とは少し意味が異なる）はマイワシが 4.3 %，カタクチが 15.8%，$X$ は 10,330 万貫，$Y$ は 2,810 万貫である。

以上を総合して，（7）式（或いは（6）式と $X=G-Y$）を使つて求めたマイワシの推定漁獲量は非常に精度がよく，殆んど農林統計の値と同様に扱えるが，（6）式による カタクチ のそれはかなり精度が低いと言える。

$X$ と $Y$ との相関係数が大きければ加工品を持ち出すまでもなく，魚種別漁獲量の有効な推定が出来ようが Table 6 に示す如くこれは −0.39 で無理と分る。

**Table 6.** Coefficients of simple and multiple correlation among catch of sardine, anchovy and production of boled-dried *iwashi* and salted-dried *iwashi*.

| | Coefficients of simple correlation | | | | Coefficients of multiple correlation | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $X$ | $G$ | $P_1$ | $P_2$ | $Y\cdot\overline{GP_1}$ | $Y\cdot\overline{P_1P_2}$ | $X\cdot\overline{GP_1}$ | $X\cdot\overline{P_1P_2}$ |
| $Y$ | −0.393 | −0.279 | 0.668 | −0.440 | 0.89 | 0.89 | | |
| $X$ | 1 | 0.994 | 0.324 | 0.882 | | | 0.998 | 0.89 |
| $G$ | | 1 | 0.386 | 0.876 | | | | |
| $P_1$ | | | 1 | 0.206 | | | | |

$X$ =Catch of sardine (including round herring).
$Y$ =Catch of anchovy.
$G$ =Catch of *iwashi* (sum of sardine, anchovy and round herring).
$P_1$=Production of boiled-dried *iwashi*.
$P_2$=Production of salted-dried *iwashi*.

なお，加工品として煮乾，塩乾以外のものの生産高を併せて使えば重相関係数は多少増すが，偏回帰係数の有意でないことよりわかるように，その増加は僅かで，計算労力が非常に多くなることを考えあわせると効果はなかろう。

## Ⅶ. 要 約 及 び 結 び

大正 15 年～昭和 23 年間のイワシ類の年々の全国漁獲量が，今まで魚種別には判つていなかつたので，これを推算する為に，多重回帰の方式を使うこととし，農林統計に掲げられている全国イワシ類の年漁獲量（$G$）及び各種のイワシ加工食料品年生産高（$P_1$, $P_2$,……）に対する，カタクチ年漁獲量（$Y$）の関係が（2）の多重回帰式で，確率的に表わされるものと仮定した。そして，$Y$ としては，大正 4～14 年の農林統計及び昭和 7, 24, 25 年の地方庁水産関係機関による連絡調査の資料を著者等が補正したものを，$G$, $P_1$, $P_2$,…… としては，農林統計そのままを（Table 2 & 3），（2）式に適用して，普通の最小自乗法でそれぞれの偏回帰係数を推定し，有意性を検定した。その結果，諸種の組合せの中，有意（5% 水準）な偏回帰係数を与えて，しかもカタクチ漁獲量に対する推定値の相関係数の最も大きい組は，1) $G$ と $P_1$（煮乾イワシ），2) $P_1$ と $P_2$（塩乾イワシ）の 2 組であることを知り，その回帰式（6）及び（8）を得た。

次に，（6）式を使つて明治 38 年以降各年のカタクチ漁獲量を推算し，これとイワシ類総漁獲量とからマイワシのそれを求め，これら推定の精度を各方面より吟味し，信頼範囲その他を図示した（Table 4, Figs. 1 & 2)。最後に，大正 4 年～昭和 25 年のマイワシ（ウルメイワシを含む）及びカタクチ漁獲量を，Table 3 の資料とここに推算したものとを合せて，屯の単位で表示した（Table 5)。これがこの研究の目的としたものである。

ここに重相関係数（Table 6）はカタクチに対しては 0.89 で，推定の精度から言えば不満足であるが，マ

イワシに対しては 0.998 でまず満足出来よう。従つて，とにかく従来 3 年しか知り得なかつた昭和年代のマイワシ及びカタクチの全国漁獲量の推定値がそれぞれ逐年求められ，マイワシについては農林統計に準じて使い得る資料を，カタクチに対しては漁獲量変動の概況を，新しく提供したと言えるであろう。

なお，曾つての農林統計の信頼性には問題があるが，著者等は絶対量はともかく，変動の傾向について農林統計の示すものは相当に参考となり，扱い方を工夫すれば，有用であると考える。従つて，ここに推定，表示した漁獲量の資料（Table 5）はその様に使うべきものと思う。たゞし，農林統計が昭和 26 年以降，漁獲量の調査方法に飛躍的改善を見せ，信頼度を高めたことは周知の通りで，その後も改良を怠らないが，慶ばしいことである。

終りに臨み，有益な助言を寄せられた田中昌一技官，並びに計算その他に助力された嶺山美和子氏に，厚く謝意を表する。

## 文　　献

1） 高山伊太郎・酒井森三郎：いわし漁業連絡調査，水試報告，7，(1936).
2） 東海区水産研究所鰯資源科：昭和 24 年度全国鰯漁獲量統計，昭和 25 年 12 月，(1950).
3） 〃　　：〃 25 〃　　，昭和 26 年 11 月，(1951).
4） Deming, W.E.：“Statistical Adjustment of Data,” John Wiley & Sons, Inc. New York (1943).
邦訳，森口　繁一：〃推計学によるデータのまとめ方〃，第1刷，岩波，東京 (1950).

# Studies on Physico-Chemical Properties of Marine Products and Related Substances—VII. Swelling of Sodium Alginate Gels in Concentrated Salt Solutions*

Akira KISHIMOTO and Hiroshi FUJITA
*(Physical Chemistry Laboratory, Department of Fisheeries, University of Kyoto, Maizuru)*

## Introduction

The swelling of polyelectrolyte gels (by polyelectrolyte is meant a linear high polymer molecule carrying ionizable groups on the chain) in electrolyte solutions has called attention of a number of investigators. More than thirty years ago PROCTER and WILSON attributed the swelling of gelatin gels in dilute acid solutions to the existence of DONNAN equilibria between the gel and the surrounding liquid. Recently, VERMAAS and HERMANS[1] made an important improvement to PROCTER's classical theory by incorporating in it the modern expressions for the osmotic pressure of linear macromolecules and for the contractility of the gel network. They showed that the equilibrium volumes of cellulose xanthate gels swollen in various electrolyte solutions could be described satisfactorily in terms of their new theory. A more general theory of highly swollen polyelectrolyte gels in salt solutions has been presented by KATCHALSKY and MICHAELI[2], who introduced the electrostatic free energy contributed by the fixed charges on the polymer into the equation for the free energy of the gel network.

Sodium alginate, one of the typical of extracts from sea weeds, is a long chain molecules containing —COONa as ionizable groups. The major part of recent works on the interaction of swollen alginate gels and simple electrolytes has been concerned with ion-exchange capacities of this polyelectrolyte, and no quantitative description of the swelling properties has yet appeared in the literature. In the present paper, a brief description of KATCHALSKY's theory on the swelling of a linear polyelectrolyte in salt solutions is made, with particular interest in its limiting form for uni-univalent salt solutions of sufficiently high concentrations, and experimental data of equilibrium swelling and of DONNAN distribution of simple ions on both sodium alginate and alginic acid in several concentrated salt solutions are interpreted in terms of the theory.

## Theoretical

Let us consider a volume $V_0$ of dry gel of a sodium alginate sample containing $n_m$ monomeric units and $n_{Na}$ sodium ions. The degree of ionization, $\alpha$, of the gel is given

*Received July, 6, 1956*

* Read before the meeting of the Japanese Society of Scientific Fisheries in Hiroshima, October, 1956.

by $\alpha = n_{Na}/n_m$. The monomeric units are arranged in chains, of $Z$ monomeric units each, extending from one crosslink to the next. The crosslink herein referred to may be either a true chemical crosslinkage or an apparent one produced by entanglement of the polymer chains. When the gel is immersed in a salt solution, it swells to a volume $V$. At equilibrium, the chemical potentials of water and the salt in the gel phase are equal to those of respective species in the external solution phase. Thus, $\mu_w{}^{gel} = \mu_w{}^{ext}$ and $\mu_s{}^{gel} = \mu_s{}^{ext}$, where subscripts $w$ and $s$ denote water and salt, respectively. The second equation leads to the DONNAN equation for simple ion distribution, i.e.,

$$RT \ln (x_+{}^e x_-{}^e f_s{}^e) = RT \ln (x_+{}^g x_-{}^g f_s{}^g), \quad \cdots\cdots(1)$$

where $R$ is the gas constant, $T$ is the absolute temperature of the system, $x$ is the molar fraction of either cation or anion, and $f$ is the mean activity coefficient of the salt either in the solution or in the gel phase ; superscripts $e$ and $g$ denote the externals olution and the gel, respectively. If $f_s$'s are assumed to be unity, Eq. (1) reduces to

$$RT \ln (x_+{}^e x_-{}^e) = RT \ln (x_+{}^g x_-{}^g). \quad \cdots\cdots(2)$$

The molar fraction of $i$-th ion in the gel is represented by $x_i{}^g = n_i/n$, where $n = n_w + \sum n_i$, assuming the amount of polymer to be negligible as compared with those of free ions, $\sum n_i$, and of water, $n_w$, in the gel.

The chemical potentials of water in the external solution and in the gel phase are approximately represented by

$$\begin{aligned} \mu_w{}^{ext} &= \mu^0{}_w - RT\sum x_i{}^e + RT \ln f_w{}^e, \\ \mu_w{}^{gel} &= \mu_w{}^0 - RT\sum x_i{}^g + RT \ln f_w{}^g, \end{aligned} \quad \cdots\cdots(3)$$

where $\mu_w{}^0$ is the chemical potential of water at a reference state, and $f_w$'s are the activity coefficients of water in the solution and in the gel. At equilibrium, there holds :

$$\Delta \ln f_w = \ln f_w{}^g - \ln f_w{}^e = -\sum x_i{}^e + \sum x_i{}^g. \quad \cdots\cdots(4)$$

It is assumed that the difference in activity coefficient of water, $\Delta \ln f_w$, results only from the free energy of dilution of the polymer, $F_{dil}$. This means that the electrostatic free energy of the polyelectrolyte network is neglected. This neglect would be valid if the concentration of the external salt solution is sufficiently high as was the case treated in the present experimental work. Thus, one obtains

$$RT\Delta \ln f_w = \frac{\partial F_{dil}}{\partial n_w}. \quad \cdots\cdots(5)$$

The expression for $F_{dil}$ may be obtained from the well-knowl FLORY-REHNER equation for neutral polymers[3], and introduction of it into Eq. (5) leads to

$$\Delta \ln f_w = \sum x_i{}^g - \sum x_i{}^e = \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \mu + \ln\left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right) + n_p\left(\frac{\bar{V}_w}{V}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \cdots(6)$$

where $\bar{V}_w$ is the partial molal volume of water and $\mu$ is the polymer-solvent interaction parameter. If the degree of swelling $V/V_0$ is large enough, higher terms in the expantion of $\ln (1 - V_0/V)$ may be dropped, and one obtains

$$\Delta \ln f_w = \left(\mu - \frac{1}{2}\right) Q^{-2} + n_p\left(\frac{\bar{V}_w}{V}\right) Q^{-\frac{2}{3}} \quad \cdots\cdots(7)$$

where $Q$ denotes $V/V_0$.

For convenience, let us consider the case in which a sodium alginate gel is allowed

to swell in a uni-univalent electrolyte solution. Since in highly swollen gels, $n$ is practically equal to $n_w$, the volume of the gel, $V$, is approximately given by $nV_w$. The volume of the dry gel, $V_0$, is obviously equal to $n_p Z V_m$, where $V_m$ is the volume per monomeric unit in the dry gel and $n_p$ is the number of chains involved in it. KATCHALSKY and MICHAELI[2] define a swelling ratio $q$ by the relation :

$$q = n/n_p Z. \quad \cdots\cdots(8)$$

It follows then that this ratio is related to the experimentally measured degree of swelling, $Q$, by the equation :

$$Q = q(\bar{V}_m/\bar{V}_w). \quad \cdots\cdots(9)$$

If the number of free ions per monomeric unit in the swollen gel is denoted by $p$, the molar fractions of anion and cation in the gel phase, i.e., $x_-^g$ and $x_+^g$, are represented by

$$x_-^g = (p-\alpha)/2q \quad \text{and} \quad x_+^g = (p+\alpha)/2q. \quad \cdots\cdots(10)$$

Introduction of Eqs. (9) and (10) and of the numerical values of $\bar{V}_m$ for alginate and $\bar{V}_w$ ($\bar{V}_m = 120\ \mathrm{cm^3./mole}$, $\bar{V}_w = 18\ \mathrm{cm^3./mole}$) into Eqs. (2) and (7) yields

$$\ln x_-^e = (1/2)\ln(p^2-\alpha^2)/4q^2 \quad \cdots\cdots(11)$$

and

$$2x_-^e = (p/q) - (\mu - 1/2)/45q^2 - 0.28/Zq^{1/3}, \quad \cdots\cdots(12)$$

respectively. Equation (11) may be solved for $p$ to give

$$p = 2qx_-^e[1+(\alpha^2/4q^2(x_-^e)^2]^{1/2} \quad \cdots\cdots(13)$$

and for high enough salt concentrations the term $\alpha^2/4q^2(x_-^e)^2$ is so small in comparison with unity that the above equation may be approximated by

$$p = 2qx_-^e[1+\alpha^2/8q^2(x_-^e)^2]. \quad \cdots\cdots(13)$$

Substitution of this into Eq. (12) gives

$$q^{5/3} = 159(1/2-\mu)Z + 0.89\alpha^2 Z/x_-^e. \quad \cdots\cdots(14)$$

This equation indicates that for a given degree of ionization the three-fifths power of the swelling ratio $q$ increases linearly with the reciprocal of the molar fraction of anion in the external solution. It is shown that Eq. (14) is essentially the same as that obtained by VERMAAS and HERMANS[1].

When a polyvalent salt is present in the surrounding liquid, Eq. (14) is written in the form :

$$q^{5/3} = 159(1/2-\mu)Z + 1.78\alpha^2 Z/\lambda x_-^e, \quad \cdots\cdots(15)$$

where $\alpha$ is the valency factor (see reference (1)).

## Experimental

The sodium alginate used in the present work was furnished from Kamogawa Kako Co. through the courtesy of Professor T. TAKAHASHI of the Institute for Industrial and Scientific Research, University of Tokyo. Of the material furnished two samples of different degrees of polymerization were used. Each sample was dissolved in water at 60°C. and precipitated in the form of alginic acid by adding excess dilute HCl to the solution. The polyacid was washed repeatedly with hot water until free from $Cl^-$ ion, and dehydrated by adding ethanol, which, in turn, was dried under reduced pressure at room temperature. Part of this polyacid was used to obtain data on the sample whose

degree of ionization was zero. The remaining part of the polyacid was swollen in water and dissolved by adding excess NaOH of ca. 2 N. Sodium alginate was precipitated from it by addition of ethanol, and after the alcohol had been removed by addition of ethyl ether, the material was dried under reduced pressure. The films used for the swelling experiments were cast from 3 % aqueous solution of this purified polysalt on a glass plate and dried at 60°C. to constant weight. The water used in this procedure and in the subsequent measurements was prepared by making distilled water flow through monobeds of Amberlite IR-120 and IRA-400.

The degree of polymerization DP (viscosity-average) of the polyelectrolyte was evaluated from its intrinsic viscosity in 1 N-NaCl solution at 25°C., using KAGAWA-TAKAHASHI's equation[4]. The DP values of 830 and 460 were obtained for the two alginate samples studied.

Equilibrium swelling volumes of the gel were determined gravimetrically using the procedure described elsewhere[5].

The salts studied were NaCl, KCl, $K_2SO_4$, $K_3PO_4$ and $K_4Fe(CN)_6$. These polyvalent salts having the common cation were chosen to investigate the specific action of different anions on the swelling behavior of this anionic polyelectrolyte. The DONNAN distribution of small ions was measured only for NaCl and KCl solutions, by dissolving the swollen gel in pure water and analyzing the resultant solution for $Cl^-$ ions by chemical titration with 0.1 N $AgNO_3$.

The degrees of neutralization of the polysalts were checked by potentiometric (back) titration with 1/14 N HCl and found to be practically unity.

All the measurements were carried out at 26°C.

## Results and Discussion

Figure 1 shows the swelling curves in NaCl and KCl solutions for gels with different degrees of polymerization. The initial part of the curves for sodium alginates ($\alpha=1$) is practically linear, in agreement with Eq. (14), and is followed by a upward curvature. This same trend was observed VERMAAS and HERMANS[1] in their study on sodium cellulose xanthate. The swelling of alginic acids ($\alpha=0$) is independent of salt concentration within the range studied. For a given salt and a given degree of polymerization, swelling curves for polysalt and polyacid have a common intercept on the ordinate axis, demonstrating that the requirement of Eq. (14) is fulfilled. At equal salt concentration, the degree of swelling for fully ionized alginate increases with increasing degree of polymerization, in both NaCl and KCl solutions. It

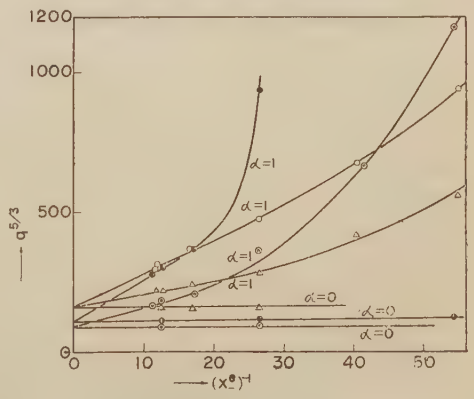



**Fig. 1.** Swelling curves in NaCl and KCl solutions for sodium alginate ($\alpha=1$) and alginic acid ($\alpha=0$) with $\overline{DP}=830$ and 460. ● $\overline{DP}=830$, ◉ $\overline{DP}=460$ in NaCl ; ○ $\overline{DP}=830$, △ $\overline{DP}=460$ in KCl.

is important to notice that the curves for NaCl and KCl for a given polysalt do not coincide each other ; this implies some specific difference in swelling action on sodium alginate to exist between $Na^+$ and $K^+$.

The data may be analyzed in terms of Eq. (14) to obtain the values of $\mu$ and $Z$ for repective systems indicated. The values obtained are listed in Table 1, wherein the values of the slope and the intercept of each curve are also recorded. For a given degree of polymerization the chain length $Z$ is identical for both NaCl and KCl solutions within experimental error.

**Table 1.** Swelling data on sodium alginate in univalent salt solutions

| $\overline{DP}$ | Solution | Slope | Intercept | $Z$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 830 | NaCl | 14 | 110 | 16 | 0.46 |
| 830 | KCl | 12 | 160 | 14 | 0.43 |
| 460 | NaCl | 7.0 | 90 | 8 | 0.43 |
| 460 | KCl | 5.2 | 160 | 6 | 0.40 |

The reason that $Z$ increases with increasing degree of polymerization is not clear to us. The small values of $Z$ obtained indicate that the sodium alginate gel behaves like a network of short chains. This trend has already been noticed by VERMAAS and HERMANS[1] for cellulose xanthate gels. The values of $\mu$ obtained do not give rise to special comment. The order of magnitude of these values is consistent with a value of 0.49 derived by KAGAWA and coworker[4] from osmotic pressure measurements on sodium alginates in 1 N NaCl.

Figure 2 shows the logarithm of the molar fraction of chloride ion, $x_-^e$, in the external solution as a function of the logarithm of $(p^2-\alpha^2)/4q^2$ for both polysalts. It is seen that points from different polysalt samples and different salt solutions fall on a single straight line which passes through the coordinate origin and has a slope of 1/2, in excellent agreement with the DONNAN equation (11).

Figure 3 shows the results of swelling measurements for the high molecular weight

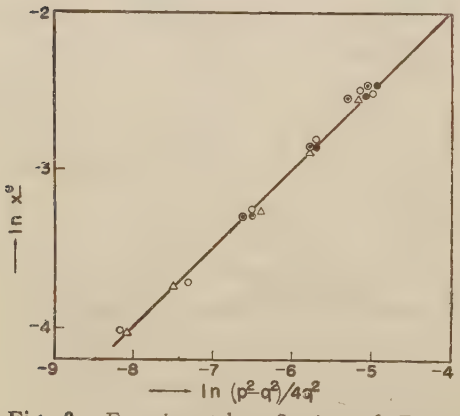



**Fig. 2.** Experimental verfication of DONNAN equilibria. points, experimental (symbols are the same as those in Fig. 1.) ; solid line, drawn according to Eq. (11).

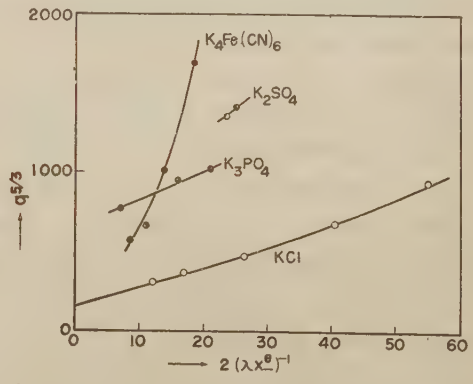



**Fig. 3.** Swelling curves in various salt solutions for sodium alginate with $\overline{DP}$=830.

sodium alginate in polyvalent salt solutions. The theory requires that all the curves should fall on a single curve when $q^{5/3}$ is plotted against the reciprocal of $\lambda x_{-}^{e}$. The results in Figure 3 are entirely different from this theoretical picture, and suggest a specific lyotropic action of each polyvalent anion on sodium alginate.

The authors wish to express their thanks to Professor T. TAKAHASHI of the University of Tokyo for the polyelectrolyte samples used in this study. Grateful acknowledgment is also made for a grant from the research project on polyelectrolytes which is supervised by Professor I. KAGAWA of the Department of Applied Chemistry, University of Nagoya.

## References

1) D. VERMAAS and J. J. HERMANS : *Rec. trav. chim.*, **67**, 983—997 (1948).
2) A. KATCHALSKY and I. MICHAELI : *J. Polymer Sci.*, **15**, 69—86 (1955).
3) P. J. FLORY and J. REHNER : *J. Chem. Phys.*, **11**, 521—526 (1943).
4) I. KAGAWA and A. TAKAHASHI : *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, **56**, 252—253 (1953).
5) A. KISHIMOTO, K. MITSUHASHI and H. FUJITA : *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **22**, 289—292 (1956) (Part I of this series).

# 蒲鉾形成能を持つ乾燥魚肉を得させる為の "イオン性支柱"—I. 本着想の紹介並びに予備実験の成績*

平野弘
(東京水産大学)

# "Ionic Braces" for Allowing One to Prepare Dried Fish with *Kamaboko*-Forming Potence—I. Presentation of the Idea along with the Test-Results

Hiroshi HIRANO

Discussing a colloidal aspect of the collapse of *Kamaboko* forming ability ordinarily unavoidable in drying the fish flesh, the following inference was achieved :

Since the protein contents of muscular tissue are essentially made of large, polar and rigid particles of actomyosin, it is likely that, in drying the raw flesh, the free energy of the protein-water system is effectively kept low by the process of syneresis, namely, association of these particles. In rewetting the dried flesh, on the other hand, the protein-water system would little be lowered in free energy even if peptization were resulted in, effecting some increase of entropy. In order to prepare dried fish with *Kamaboko*-forming potence, therefore, it seems necessary to keep the actomyosin particles prevented by some appropriate means from their drawing too close to one another.

From such a point of view, the author presented a new idea of "ionic braces", so to speak, by the application of which he tried to obtain readily peptizable, *Kamaboko*-productive dried fish as follows :

Raw flesh of fish previously cut into slices was infiltrated with one or another kind of polyfunctional strong electrolyte and dried up in open air at room temperature so that the actomyosin particles might become clamped together in their ionic sidechains and hence remain inhibited from becoming packed too close. The dried fish thus prepared was examined of its returnability in respect of *Kamaboko*-forming ability by actually-making the fish-jelly of it after the dissolution with NaOH followed by neutralization.

Quite satisfactory results were obtained by applying to the flesh of flying-fish 0.1 N solution of any one of disodium ethylenediaminetetracetate, sodium oxalate, and sodium pyrophosphate, all being soluble salts of strong acid and used as anionic braces, while only negative results with hexamethylenediamine hydrochloride which was expected to act as cationic ones, maybe on account of hard accessibility of the anionic side-chains to large cations applied. Weak electrolytes of double function thus far tested were found always of no use irrespective of whether they were acids, bases, or dipolar substances.

周知のように，普通の乾燥魚肉は之を水に漬けても，或は NaOH 液で処理しても，蒲鉾形成能を持つたものには戻らない。然るに魚肉の場合にも，凍結昇華法[1]によつて所謂 lyophilization を行うならば，蒲鉾形成能を持つた乾製品を得られると思われる。察するに，此方法によれば蒲鉾形成能の母体物質たる eumyosin[2]，即ち actomyosin に粒子内及び粒子間変化を与えること無しに，肉から水分だけが除かれるのであろう。

1956 年 6 月 14 日受理
* 昭和 30 年 4 月，日本水産学会年会にて講演

所で，魚介類を乾燥食品に加工する場合には，水分の除去に要する多額の蒸発熱の補給を日乾又は風乾という直接的に太陽熱を利用した形の方法に頼らない限り，採算が合わないということが常識になつている。そこで，若し日乾又は風乾によつても lyophilization と大差ない結果を与えるような乾燥用魚肉の前処理法が見附かつたとしたら，蒲鉾原料の乾燥貯蔵が採算に合うような形で可能になるのではないかと思われる。それには何よりも先ず，蒲鉾形成能が由来する所の鮮肉中での actomyosin 粒子の分布様式を推理することによつて，脱水に際しても此の特異様式を維持させる便法を，凍結昇華法以外に発見することが必要である。本研究は斯る必要から発足したもので，其の着想の要を云えば，魚肉を予め適宜な物質で処理することによつて，普通脱水によつて促進される所の actomyosin 系の離漿現象即ち粒子の詰合わさりと相互癒着を避けながら乾燥することを可能ならしめようとする一つの新しい試みである。

## 蒲鉾形成能の乾燥消滅に関する膠質学的考察

魚肉の"乾固"即ち乾燥によつて蒲鉾形成能を失う現象を演じる主要な物質は actomyosin 中の myosin 成分だと解釈される。actin 成分の方は乾燥しても，解膠性には事実上変化を受けないと思われる[3]。

さて myosin について Bailey[4] によるアミノ酸組成の資料を見ると*，その分子は極性側鎖を特に多く備えていることが知れる。従つて，それが Pauling-Corey[5] の α-helix という安定な形態をとつているとすれば，其の表面には極性の原子団が甚だ稠密に配置されることになる。まして彼等が actin 分子と会合して actomyosin という特別大きな粒子を構成し，後者が更に常温下で肉という濃厚な集団をなしている系の場合には，actomyosin 粒子の分布模様に応じた自由エネルギーを支配する所の主導的因子は，極性高分子から成る凝縮系の通性からの類推によつて，エンタルピー項であろうと予期される。換言すれば，肉中の actomyosin 粒子は常に分散を嫌つて規則正しく配列した集団を作りたがると見做される。実際此の様な解釈は，アミノ酸やポリペプチード類の結晶に於ける主な分子間力が，水素結合力である[6] 事実や，actomyosin 粒子は筋肉中では特定のケーブル状に集合しているらしい[7] 点等から，強く支持される所である。

所で，之等の極性原子団は，何れも電気的陽性の者から陰性の者へかけて水分子という双極子を以て，長かれ短かかれ，或時間に亘つて絶えず連結されていると見做されるから，乾燥に際して水の或分子が切離されたなら，其跡には新しい連結が生じねばならない。さもないと系のエンタルピーは増大した儘になつて了う。斯くして，肉から水分子が脱却されれば，それにつれて actomyosin の分子達は特別な妨害が与えられない限り，或は電気的性質の相反する極性基を使つて直接に，或は残りの水分子を仲介として間接的に，互に連結し合うことによつて，エンタルピーを縮小する目的で相接近すると期待される。生き肉を乾燥するとき，見掛けの体積が著しく減るという見慣れた現象は，此の傾向の結果，即ち一種の離漿現象に外ならないと思われる。

之に反し，已に一旦直接結合を作つて了つている所の陰陽一組の極性基を，更めて水中に持来した場合には，彼等が其際，直接結合を廃めて夫々に水の分子と結合し，斯く結合した水分子は更に別の水分子と結合するという仕方へと，結合様式をたとえ転換して見た所で，水中での水素結合移転に相当するエネルギーの差は小さいと思われ[8]，従つて，全系のエンタルピーを低下させるのには余り役立たないであろう。

之を要するに，脱水に際して actomyosin の粒子達が互に癒着することは，肉の自由エネルギーを小さく保つのに甚だ有効であるのに反して，脱水後の肉に水を再吸収させることは，肉の自由エネルギーを縮小させるのに殆んど役立たないというわけである。

そこで，上の議論から明かなように，後から水を加えたとき，容易に水を吸つて生き肉の状態に戻るような能力を持つた乾燥肉を得るためには，脱水に際して myosin の分子同志が直接結合を生じる迄相接近するようなことをさせない工夫が何より必要だという結論になる。

凍結昇華法に於ては，水分の流動性を減却することによつて，上述の工夫が成功させられていると解釈されるが，筆者は頭初に述べた採算上の理由から，本研究に於ては一種の化学的方法を採用した。化学的方法としては，myosin 分子上の極性基達を暫定的に誘導体化するような種類もあるかも知れないが，此処で

---

* 魚肉 eumyosin のアミノ酸組成は，鴻巣章二・香取進一・太田良三・森　高次郎：昭 30，日水学年会講演に発表されている。

は，隣合つた粒子に属する myosin 分子上のイオン性側鎖間に，彼等同志の結合エネルギーよりももつと著しいエネルギー低下を伴いながら，彼等に結合することが出来るような，イオン性の分子〃支え棒〃をとり附けることによつて，乾燥が促進する actomyosin 粒子の相互接着を防ぐことを企てた。その理由は，後で取外しが容易に出来ることを重視したからに外ならない。

## 〃イオン性分子支柱〃選定上の要点

イオン性支柱分子の選定に当つて一番懸念されることは，肉がまだかなり多量の水分を含んでおり，従つて myosin の分子同志が未だあまり相接近しない以前に於いて，応用された支柱分子が果して有効に働き始めるか否かの点である。然し高分子イオンの近傍では，対イオンの分布は特別高濃度になる[9]らしいから，支柱分子が myosin 分子上の荷電原子団に充分接近することが許されさえすれば，たとえ周りに水があつても，両者の間に充分大きな静電力が働くだろうと期待される[10]。結合水だけの透電恒数は，自由水のそれより遙かに小さい[11]からである。従つて，イオン性支柱分子の選定さえ適当であれば，上記の懸念はまず無いといつていい。次に，有効なイオン性支柱としての大切な条件を列挙して見よう。

1. 肉に容易く浸透すること：　此の要件に応じるには，充分小さい分子から成る良く水に溶けるものでなければならない。又 myosin 元来の対イオンとのイオン交換を考慮すれば，強電解質であることが必要だ。

2. 荷電側鎖に強く着くこと：　此の条件を満すには，側鎖のイオン性端に充分に近附き得るように邪魔の無い姿形の分子であること；分極力が大きいこと；又かなり離れた側鎖間にも跨架するに足りる充分な大きさの多機能イオン性分子であること，等の必要が挙げられる。

3. 容易に撓まないこと：　両端は固着しても粒子の接近に負けて撓んで了つては効果が少い。この対策としては，環状物質であることが必要かも知れない。

4. 後で容易に取除けられること：　myosin と不溶性の塩を作ることは固着の点では歓迎されるが，除去に際して影響を残すようでは具合が悪い。

之等の条件を悉く無事に満すだけでなく，しかも衛生的見地からも無害なものとなると，理想の多機能性電解質を見出すことは容易な問題ではないと云える。

## 予備実験及び其成績

予備実験として，次のような多機能性電解質につき支柱的効果を調べて見た。即ち，陰イオン性のものとしては，酒石酸，琥珀酸，枸櫞酸，フタル酸等々，及び其等の曹達塩について試みたが，特に良い結果が得られたのは，修酸，ピロ燐酸，又はエチレンヂアミン四酢酸の曹達塩の場合だけだつた。之等は何れも同一分子内の別個の原子にイオン性基が着いているような構造を持つた，しかも強酸とも言うべきものの塩類である。陽イオン性のものとしては，ヘキサメチレンヂアミンの塩酸塩を試みたが，結果は不満足であつた。又両性の分子としては，2～3のアミノ酸類やパラアミノ安息香酸を応用して見たが，多少変つた現象が認められたとはいえ，目的の効果は得られなかつた。陽イオン性の物質が無効であつた理由の一つは，myosin 分子の構造上，陰イオン側鎖への接近が困難な故であろう。尚序でに注意されることは，支柱分子の種類は悪くない筈なのに，良い結果が出なかつた場合にはすべて原料の魚肉そのものが満足な蒲鉾形成能を持つていなかつたことが対照試験で確かめられたという点である。

次に，毎回良い成果が挙つた例だけについて実験の処方を記すことにする。供試肉を得るのに市販のトビウオを使つた。鮮度が特に良いことは必要でなかつた。精肉をとり，厚さ2～3mm の刺身状に卸し，約500g 宛をほうろう引きバットに容れて処理した。修酸又はピロ燐酸の場合には，先ず肉に等量の清水を加えた後，夫々の酸の1N 溶液を加えて pH を 5.5 に調節し，数時間経てから液を流去つた後に，夫々の酸の曹達塩の 0.1N 溶液を肉片の原量と同じだけ加えて浸漬を行つた。又エチレンヂアミン四酢酸の2曹達塩の場合にはかなり酸性が強いので，始めから 0.1N 溶液を用いた。浸漬の途上で一回だけ母液を更新したこともある。一両日冷所で浸漬を続けた後，サラン網の小片を適宜戸外に張展げ，其の上に肉片を列べて日の当る所で風乾した。早春好天気の折は，一日で殆んど乾了ることが出来た。乾了物は油焼けを防ぐためざつとエーテルで洗つてから，貯蔵して置いて随時に蒲鉾形成能を検査した。

斯うして製造した乾燥魚肉につき，其の蒲鉾形成能を調べるには次のようにした。即ち，乾燥物を先ず乳鉢内で叩くと結締組織が簡単に分かれたから之を篩去り，肉の部分だけをとつて 60 メッシュ以下に粉砕した。精粉 10 g 宛をとり，先ず薬品を洗去つた。薬品の痕跡が常法によつて認められなくなる迄水洗することは，何れの場合にも容易であつた。最後には約 1000 cc の水中に保つたまま，1 N 苛性曹達溶液 10 cc を加えて攪拌し，pH を約 11 として一晩冷所に放置すると，全体が薄い布糊溶液状になり，液体弾性は認められなくなつた。此の液を 0.5 N 塩酸で pH 5.5 迄中和し，生じた沈澱を先ず充分に落着かせた後に上澄を捨て，ブフネル漏斗上で自然水切りし，最後に吸引して水分約 80 %に搾り上げた。(操作をはかどらせるには，水切りに関して此の様な手順が必要であることが知れた) 此の搾肉を乳鉢内で練りながら，0.5 N 苛性曹達 2 ～ 3 cc を加えて pH を約 6.5 に戻し，更に食塩 3 %を加えて練つたら著しい粘気が出た。最後に練肉を成形して約 10 分間蒸煮した。

出来た蒲鉾様塊は非常に引きが強くて弾力があり，5 mm 厚さに切つて折曲げても全然割れてなど来なかつた。庖丁での切口は非常に光沢があつた。食べて見ると味もなかなか良く，ほのかに魚肉の風味もあつて，結果不良の場合に感じられるようなえごさや不味さは全然認められなかつた。只，普通の鮮肉からの晒肉に比べ，再生肉では〃坐り〃が幾分早く起きるように感じられた。

御助言を賜つた松本重一郎氏に感謝する。又，実験に協力された木下伸一氏，試薬其他の面で多くの便宜を提供された野中順三九博士，黄野珍吉博士，其他討論を賜つた方々に御礼申上げる。尚お，研究費の一部は文部省科学研究助成補助金によつた。

## 文　　献

1) Flosdolf, E.W. : *Refrigerating Engineering*, **62**, 49 (1954).
2) Hirano, H. : *J. Tokyo Univ. Fish.*, **38**, 203 (1951).
3) Szent-Györgyi : "Chemistry of Muscular Contraction", Academic Press, 1947.
4) Bailey, K. : *Biochem. J.* **43**, 271 (1948).
5) Pauling, L. & Corey, R.B. : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **37**, 241 ; 261 (1951).
6) Corey, R.B. & Pauling, L. : *Proc. Roy. Soc. London*, B **141**, 10 (1953).
7) Pauling, L. & Corey, R.B. : *Nature*, **171**, 59 (1953) ; Pauling, L. : *Proc. Roy. Soc. London*, B **141**, 21 (1953).
8) Pauling, L. & Corey, R.B. : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **37**, 729 (1951).
9) 藤田　博 : 物性論研究, **71**, 21 (1954).
10) Schwarzenbach, G. : *Z. Physik. Chem.*, A **176**, 133 (1936).
11) Haggis, G.H., Hasted, J.B. & Buchanan, T.J. : *J. Chem., Phys.* **20**, 1452 (1952).

# タラバガニ卵脂質の生化学的研究—I.
# 未受精卵のアセトン可溶部の脂肪酸及び不鹸化物

五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男
(北海道大学水産学部水産化学教室)

# Biochemical Studies on the Egg Lipids of Crab, *Paralithodes camtschatica*—I. Fatty Acids and Unsaponifiable Matter of Acetone-Soluble Lipid of the Unfertilized Eggs

Hisanao IGARASHI, Kôichi ZAMA and Muneo KATADA

The acetone-soluble lipid was obtained in the yield of 70.0 g. from 1050 g. of unfertilized eggs (66.7 g./1 kg. of fresh tissue). This lipid has the following properties: acid no. 31.8; sap. no. 179.3; iodine no. 190.5; reflactive index ($n_D^{30}$) 1.4868 and unsaponifiable matter 6.09 %.

The mixed fatty acids consisted of 2 % myristic, 10 % palmitic, 3 % stearic, 1 % arachidic, 5% zoomaric, 17% oleic, 11 % eicosenoic, 4 % docosenoic, 1 % hexadecatrienoic, 11 % octadecapolyenoic, 16 % eicosopolyenoic, 13 % decosapolyenoic, and 6 % tetracosapolyenoic acids.

The unsaponifiable matter consisted mainly of sterols. The content of provitamin D in the crude crystal of mixed sterols was 2.2 %.

著者らは水産動物の卵の脂質成分の研究として,アブラツノザメ卵[1,2]及びスケトウダラ卵[3,4]について得た結果を報告してきたが,本報においてはタラバガニ *Paralithodes camtschatica* 卵について脂質成分,特に燐脂質を検索した結果についてのべる。カニ類は産卵期においてその腹部の外側に受精した卵をもち,卵巣内には未受精卵を同時に有するので,同一個体から卵発生過程期を異にする2種の卵が得られる点で生化学的に興味がある。

種々の動物の卵の発生過程における脂質の変化については NEEDHAM[5] や DEUEL[6]の綜説,最近ではニワトリ卵[7]及び蛔虫 *Ascaris lumbricoides* 卵[8]についての報告があるが,未受精から受精の間の変化についての報告はあまり見受けられない。またカニ卵についても脂質成分及びその変化に関する報告をみない。

著者らは未受精卵及び受精卵のおのおのについて脂質を分別し,その成分を検索し,その間の変化について検討するが,本報では未受精卵のアセトン可溶劃分の脂肪酸及び不鹸化物の成分について報告する。

## 実験及び考察

脂質抽出液などの溶剤溜去,濃縮の如き操作はすべて減圧下 $CO_2$ 気流中で行つた。

沃素価は WIJS 法, Br は STEPANOW 変法[9]によつた。

試料としては 1955 年3月下旬に千島周辺で漁獲されたタラバガニの卵巣より得た未受精卵を用いた。

### (1) アセトン可溶劃分の調製

供試卵 1050g を完全に磨砕したのち,これを 3 倍量のアセトンにより室温で抽出し,圧搾して抽出液と残渣とに分けた。この操作を更に3回くりかえして脱水とアセトン可溶部の抽出を行つた。これらの抽出液を合してアセトンを溜去し,残留物をエーテルで抽出した。エーテル抽出液は水洗後乾燥してエーテルを溜去したのち,これを約6倍量のアセトンで分別を行い,この操作をくりかえしてアセトン可溶部を精製した。このようにして得たアセトン可溶劃分(非燐脂質脂肪物質)の収量は 70.0g (生鮮試料 1kg より 66.7g)

1956 年 7 月 5 日受理

で酸価 31.8，鹸化価 179.3，沃素価 190.5，$n_D^{20}$ 1.4868，不鹸化物 6.09%（生鮮試料 1kg より 4.06g）を示した。

アセトン抽出残渣は 610g で，これはアセトン抽出物のアセトン分別におけるアセトン不溶劃分と共に燐脂質の抽出に供した。これに関しては別報にのべる。

**（2） 脂 肪 酸**

前記アセトン可溶性脂肪物質 68.0g をアルコール性 KOH で鹸化，常法により不鹸化物をエーテルで抽出後酸性として混合脂肪酸 57.1g を得た。このものは中和価 194.0，沃素価 202.6 を示した。

混合脂肪酸から鉛塩アルコール法でエタノール不溶性鉛塩を生ずる部分として固体酸を分離し，可溶性鉛塩より得た液体酸は更にリチウム塩アセトン法によりアセトン不溶性リチウム塩から低度不飽和酸を，可溶性リチウム塩から高度不飽和酸をそれぞれ分離した。

この結果を Table 1 に示す。

**Table 1.** Fractionation of the mixed fatty acids

| Fatty acid | Yield | | Neut. value | Iodine no. |
|---|---|---|---|---|
| | g. | % | | |
| Solid | 10.0 | 19.4 | 209.4 | 22.7 |
| Lower-unsaturated | 25.2 | 48.9 | 191.3 | 169.8 |
| Hihger-unsaturated | 16.3 | 31.7 | 182.5 | 354.4 |

（i） **固体脂肪酸**： 前記固体酸を常法によりメチルエステル（鹸化価 198.2，沃素価 20.1）とし，その 7·9g を分溜して Table 2 の結果を得た。

**Table 2.** Fractional distillation of the methyl esters of solid fatty acids

| Fraction | Boiling point °C/2 mm-Hg | Yield | | Sapon. no. | Iodine no. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g. | % | | |
| S-1 | -150 | 1.7 | 21.5 | 216.5 | 3.9 |
| S-2 | 150-155 | 2.4 | 30.4 | 206.4 | 12.6 |
| S-3 | 155-160 | 1.4 | 17.7 | 197.7 | 18.8 |
| S-4 | 160-165 | 0.7 | 8.9 | 186.3 | 21.9 |
| S-5 | 165- | 1.3 | 16.5 | 176.2 | 33.3 |
| S-R | —— | 0.4 | 5.0 | 166.2 | 73.0 |

溜分 S-1 を鹸化して得た脂肪酸を 90% エタノールから分別結晶して得られた第1結晶を再結して融点 59.0～60.0°，中和価 219.4 の結晶を得た。これは幾分未精製であるが，パルミチン酸（融点 62.9，中和価 218.8）に相当し，純品と混融しても融点の降下はみられなかつた。また分別結晶の最終結晶は融点 44.1～45.1°，中和価 234.6 を示し，ミリスチン酸（融点 54.4°，中和価 245.7）とパルミチン酸 6：4 の混合物と混融して融点を降下せず，この結晶の中和価も混合物の計算値に一致する。この溜分はこれら2種の酸が大部分を占めるものと考えられる。

溜分 S-2 から得た脂肪酸を分別結晶して融点 60.5～61.7°，中和価 218.6 の結晶を得た。これもパルミチン酸と思われる。溜分 S-3 は $C_{16}$ 酸と $C_{18}$ 酸の混合エステルと考えられる。

溜分 S-4 の脂肪酸を再結して融点 68.2～69.0° の結晶を得た。これはステアリン酸と混融して融点の降下をみなかつた。

溜分 S-5 の脂肪酸を再結して融点 72.5～73.7°，中和価 180.5 の結晶を得た。これはアラキジン酸に相当する。

（ii） **低度不飽和脂肪酸**： 前記低度不飽和脂肪酸をメチルエステル（鹸化価 182.4，沃素価 159.5 とし，その 25.5g を分溜して Table 3 の結果を得た。

**Table 3.** Fractional distillation of the methyl esters of lower unsaturated fatty acids

| Fraction | Boiling Point °C/mm-Hg | Yield | | Sapon. no. | Iodine no. | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g. | % | | | |
| LU-1 | -155 | 1.2 | 4.7 | 210.1 | 77.8 | 1.4514 |
| LU-2 | 155-160 | 3.1 | 12.2 | 196.7 | 102.7 | 1.4524 |
| LU-3 | 160-165 | 4.1 | 16.1 | 190.6 | 119.7 | 1.4550 |
| LU-4 | 165-170 | 3.8 | 14.9 | 186.5 | 137.3 | 1.4584 |
| LU-5 | 170-175 | 4.5 | 17.6 | 180.7 | 162.2 | 1.4611 |
| LU-6 | 175-180 | 1.5 | 5.9 | 171.6 | 195.5 | 1.4645 |
| LU-7 | 180-185 | 2.7 | 10.6 | 167.5 | 203.0 | 1.4693 |
| LU-8 | 185- | 2.0 | 7.8 | 167.3 | 230.0 | 1.4757 |
| LU-R | —— | 2.6 | 10.2 | 159.5 | 236.2 | 1.4964 |

溜分 LU-1 を鹸化して中和価 220.6，沃素価 81.9 の脂肪酸を得た。これを Hazura 酸化して得た生成物を石油エーテル，エタノールから再結をくりかえし融点 121.0～122.3°，中和価 195.8 の結晶を得た。これはジオキシパルミチン酸（融点 124°，中和価 194.6）と考えられ，原脂肪酸はゾーマリン酸（中和価 220.7，沃素価 99.8）が大部分であると考えられる。溜分 LU-2 は $C_{16}$ 酸と $C_{18}$ 酸の混合エステルと考えられる。

溜分 LU-3 から中和価 200.1，沃素価 126.3 の脂肪酸を分離し，これを再びリチウム塩として 50% エタノールで処理し，不溶性リチウム塩から中和価 197.6，沃素価 86.9 の脂肪酸を分離した。このものの Hazura 酸化生成物を石油エーテル，エタノールから再結して融点 132.5～133.8°，中和価 176.8 の結晶を得た。これはジオキシステアリン酸（融点 136.5°，中和価 177.4）に相当する。原脂肪酸は大部分オレイン酸（中和価 198.8，沃素価 89.9）であり，原溜分はこれに $C_{18}$ 高度不飽和酸を混じたもののエステルと考えられる。

溜分 LU-6 から中和価 180.0，沃素価 170.5 の脂肪酸を分離し，これをリチウム塩として 50% エタノールで処理して得た不溶性リチウム塩から中和価 179.6，沃素価 90.0 の脂肪酸を得た。このものを Hazura 酸化して生じたオキシ酸を再結して融点 125.3～126.6°，中和価 162.5 の結晶を得た。これはジオキシアラキジン酸と考えられ，原脂肪酸は大部分がエイコセン酸（中和価 180.8，沃素価 81.8）であり，この溜分はエイコセン酸メチルに $C_{20}$ 高度不飽和酸メチルを混在するものと推測される。溜分 LU-7 及び LU-8 は $C_{20}$ 及び $C_{22}$ のモノエチレン酸及び高度不飽和酸の混合エステルと考えられる。

(iii) **高度不飽和脂肪酸**： 前記高度不飽和酸をメチルエステル（鹸化価 173.8，沃素価 337.9）とし，その 16.0g を分溜して Table 4 の結果を得た。

**Table 4.** Franctional distillation of the methyl esters of higher-unsaturated fatty acids

| Fraction | Boiling point °C/1mm-Hg | Yield | | Sapon. no. | Iodide no. | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g. | % | | | |
| HU-1 | -165 | 1.6 | 10.0 | 195.7 | 272.5 | 1.4778 |
| HU-2 | 165-175 | 0.7 | 4.4 | 193.3 | 289.8 | 1.4802 |
| HU-3 | 175-180 | 0.8 | 5.0 | 189.9 | 314.5 | 1.4819 |
| HU-4 | 180-185 | 1.0 | 6.3 | 184.9 | 321.7 | 1.4825 |
| HU-5 | 185-190 | 3.9 | 24.4 | 178.0 | 358.7 | 2.4868 |
| HU-6 | 190-195 | 3.6 | 22.5 | 167.0 | 375.0 | 1.4906 |
| HU-7 | 195- | 2.2 | 13.7 | 160.3 | 404.9 | 1.4946 |
| HU-R | —— | 2.2 | 13.7 | 150.8 | 226.0 | 1.5281 |

溜分 HU-1 を鹸化して中和価 205.9，沃素価 285.3 の脂肪酸を得た。これをエーテル溶液中で臭素化して

得た不溶性臭化物の臭素含量は 64.32% であつた。原脂肪酸の中和価と沃素価からみると大部分が $C_{18}$ トリエン酸(中和価 201.7, 沃素価 273.7)で，それに $C_{16}$ トリエン酸(中和価 224.2, 沃素価 304.4)を混じえたもののようであり，臭素含量も $C_{18}$ 酸 6 臭化物(62.28%)と $C_{16}$ 酸 6 臭化物(65.71%)の中間にある。

溜分 HU-2 から得た脂肪酸は中和価 203.5, 沃素価 302.1 で，これより生成したエーテル不溶性臭化物の臭素含量は 65.81% であつた。これらの結果から原脂肪酸は殆んどが $C_{18}$ トリエン酸と $C_{18}$ テトラエン酸（中和価 203.1, 沃素価 367.6, 8 臭化物臭素含量 69.83%）の混合物と考えられる。

溜分 HU-3 から得た脂肪酸は中和価 199.7, 沃素価 322.9 で，そのエーテル不溶性臭化物の臭素含量 66.95% を示した。中和価からみると $C_{18}$ 酸に約 15% の $C_{20}$ 酸を含むようであり，$C_{18}$ 酸がトリエン及びテトラエン酸であるとすれば沃素価と臭素含量から考えてこの $C_{20}$ 酸はテトラエン酸(中和価 184.4, 沃素価 333.7, 8 臭化物臭素含量 67.76%）であろうと推測される。

溜分 HU-4 から得た脂肪酸は中和価 194.8, 沃素価 334.7 で，そのエーテル不溶性臭化物の臭素含量 68.01% を示した。これらの結果からみると原脂肪酸には HU-3 に存在する 3 種の酸の他，その臭素含量の高いことからペンタエン酸（中和価 185.6, 沃素価 419.9, 10 臭化物臭素含量 72.56%）も少量含まれるものと考えられる。

溜分 HU-5 から得た脂肪酸は中和価 186.2, 沃素価 372.8, エーテル不溶性臭化物の臭素含量 70.90% を示した。これらの結果から原脂肪酸は $C_{20}$ テトラエン酸と $C_{20}$ ペンタエン酸が大部分を占めるものと考えられる。

溜分 HU-6 から得た脂肪酸は中和価 173.1, 沃素価 389.2, エーテル不溶性臭化物の臭素含量 73.61% を示した。これらの結果から原脂肪酸は $C_{22}$ ペンタエン酸（中和価 169.8, 沃素価 384.2, 10 臭化物臭素含量 70.76%）と $C_{22}$ ヘキサエン酸（中和価 170.9, 沃素価 464.0, 12 臭化物臭素含量 74.50%）の混合物に少量の前記 $C_{20}$ 酸を混じえたものと考えられる。

溜分 HU-7 から得た脂肪酸は中和価 166.8, 沃素価 421.8, エーテル不溶性臭化物の臭素含量 72.52% を示した。原脂肪酸は $C_{22}$ 酸に $C_{24}$ 酸を混じえたものであり，$C_{22}$ 酸がペンタエン酸とヘキサエン酸であるならば，$C_{24}$ 酸としてはヘキサエン酸（中和価 157.5, 沃素価 427.5, 12 臭化物臭素含量 72.91%）の存在が推定される。

残留物を鹸化して得た脂肪酸を石油エーテルで抽出して，可溶部から得た脂肪酸は中和価 160.8, 沃素価 329.2 であつた。これも $C_{24}$ 酸からなると考えられる。

また溜分 LU-3 の脂肪酸の 50 %エタノール可溶性リチウム塩から分離した脂肪酸を石油エーテル中で臭素化して少量の不溶性臭化物を得たが，このものの臭素含量は 62.19% であつたので $C_{18}$ ジエン酸の存在は確認されず，$C_{18}$ トリエン酸と考えるのが妥当である。

### (3) 脂肪酸組成の定量的考察

混合脂肪酸を検索した結果，飽和酸としてはミリスチン酸，パルミチン酸，ステアリン酸，アラキジン酸，モノエレチン酸としてはゾーマリン酸，オレイン酸，$C_{20}H_{38}O_2$, $C_{22}H_{42}O_2$，高度不飽和酸としては $C_{16}H_{26}O_2$, $C_{18}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{32}O_2$, $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{22}H_{34}O_2$, $C_{22}H_{32}O_2$, $C_{24}H_{36}O_2$ の存在が知られたが，一応混合脂肪酸がこれらのみからなるものとして，分溜区分毎にその組成を概算した。その結果を Table 5 に

**Table 5.** Approximate composition of the component fatty acids

| Acid | % | | Acid | % | | Acid | % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Myristic | 2 | | Zoomaric | 5 | | Hexadecatrienoic | 1 | |
| Palmitic | 10 | 16 | Oleic | 17 | 37 | Octadecatrienoic<br>Octadecatetraenoic | 11 | |
| Stearic | 3 | | Eicosenoic | 11 | | Eicosatetraenoic<br>Eicosapentaenoic | 16 | 47 |
| Arachidic | 1 | | Docosenoic | 4 | | Docasapentaenoic<br>Docasahexaenoic | 13 | |
| | | | | | | Tetracosahexaenoic | 6 | |

示す。

**（4） 不鹸化物**

原脂肪物質から脂肪酸調製の際に不鹸化物 4.1g を得た。これをこのまゝ約 30 倍量のメタノールで処理して結晶状固体部 2.2g と濾液部 1.7g とに分別した。固体部は僅か橙黄色を呈したのでこれをアセトンから1回結晶して白色のステリン状の結晶を得た。このものは LIEBERMANN-BURCHARD 反応によりコレステリンの反応を呈し，融点 136.0～137.5° であつた。この結晶を無水エタノールを溶媒として，紫外部における吸収を測定して Fig. 1 の結果を得た。

これは 272, 282 及び 294mμ に含収極大を有し，典型的な $\Delta^{5,7}$-ステリンの吸収型を示しており $k_{277}$, $k_{282}$, $k_{290}$ から算出[10]したプロビタミンD含量はステリン結晶中 2.20% である。粗ステリンをメタノールから再結をくりかえしたものの融点は 146.0～147.0° で，大部分コレステリンと考えられる。

メタノール処理の際に濾液部に含まれたものは沃素価 123.7 アセチル価 221.5, LIEBERMANN-BURCHARD 反応陽性を示した。これは不飽和アルコール類に少量のステリンを混在するものと推定される。

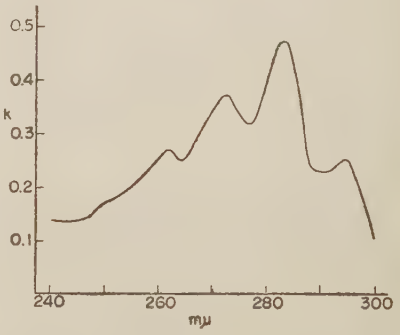



**Fig. 1.** Absorptione curve of the mixed sterols.

## 総　　括


タラバガニ未受精卵のアセトン可溶性脂肪物質の脂肪酸及び不鹸化物の成分を検索した。構成脂肪酸として，飽和酸ではミリスチン酸，パルミチン酸，ステアリン酸，アラキジン酸，モノチレン酸ではゾーマリン酸，オレイン酸，$C_{20}H_{38}O_2$, $C_{22}H_{34}O_2$, それ以上の高度不飽和酸では $C_{16}H_{26}O_2$, $C_{18}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{32}O_2$, $C_{21}H_{30}O_2$, $C_{22}H_{34}O_2$, $C_{22}H_{32}O_2$, $C_{24}H_{36}O_2$ が存在した。不鹸化物（6.09%）の大半はステリンで，その殆どがコレステリンからなるようであつたが，ステリン結晶中にプロビタミンD 2.2% を含んでいる。その他は主として不飽和アルコール類からなるものと推測される。


試料採取に御便宜を与えられた日魯漁業株式会社花咲工場　八木忠夫氏に感謝の意を表する。

## 文　　献


1） 五十嵐久宗，座間宏一，片田宗男： 農化，**29**, 454 (1955).
2） 座間宏一，片田宗男，五十嵐久尚： 本誌，**21**, 244 (1955).
3） 五十嵐久尚，座間宏一，片田宗男： 農化，**30**, 566 (1956).
4） 五十嵐久尚，座間宏一，片田宗男： 農化，**30**, 568 (1056).
5） J. NEEDHAM： "Chemical Embryology", Vol. Ⅱ. (1931) Cambripge Univ. Press.
6） H.J. DEUEL Jr.： "The Lipids," Vol. Ⅱ. (1955) Interscience Pub., New York.
7） F.I. TSUJI, M. BRIN and H.H. WILLIAMS： *Arch. Biochem. Biophys.*, **56**, 290 (1955).
8） D. FAIRBAIRN： *Can. J. Biochem. Physiol.*, **33**, 122 (1955).
9） 木村和三郎： 工化，**37**, 1310 (1934).
10） 外山修之，高木　徹： 日化，**75**, 1241 (1954).

# タラバガニ卵脂質の生化学的研究—II. 受精卵のアセトン可溶部の脂肪酸及び不鹸化物

五十嵐久尚・座間宏一・片田宗男
(北海道大学水産学部水産化学教室)

## Biochemical Studies on the Egg Lipids of Crab, *Paralithodes camtschatica*—II. Fatty Acids and Unsaponifiable Matter of the Fertilized Eggs

Hisanao IGARASHI, Kôichi ZAMA and Muneo KATADA.

The acetone-soluble lipid was obtained in the yield of 27.0 g. from 1096 g. of fertilized eggs (24.6 g./1 kg. of fresh tissue). This lipid had the following properties: acid no. 62.6; sapon. no. 177.2; iodine no. 181.4; refractive index ($n_D^{20}$) 1.4860 and unsaponifiable matter 8.82 %.

The mixed fatty acids consisted of 1 % myristic, 10 % palmitic, 3 % stearic, 1 % arachidic, 7 % zoomaric, 17 % oleic, 13 % eicosenoic, 3 % docosenoic, 1 % hexadecatrienoic, 13 % octadecapolyenoic, 15 % eicosapolyenoic, 13 % docosapolyenoic, and 3 % tetracosapolyenoic acids.

The unsaponifiable matter consited mainly of sterols, in which no detectable amount of provitamin D was found.

A discussion is presented on the changes of the lipids occurred after the fertilization of the eggs.

前報[1] にてタラバガニ未受精卵のアセトン可溶性脂肪物質について報告したが，本報では受精卵からアセトン可溶性脂肪物質を分離，検索し発生開始後の変化を観察して得た結果を報告する。NEEDHAM[2] やDEUEL[3] によつて多種の卵の発生過程における脂質の変化に関する研究が紹介されているが，これらによると少数のものを除いて一般に全卵中の総脂肪量は発生中に減少する。硬骨魚では総脂肪量が発生中に増加するという記載が数例あるが，GLOVER ら[4] によるとサケ卵の発生開始から孵化までの間に僅か減少し，孵化後に急激に減少する。これらの脂肪物質は主として発生中にエネルギー源として利用されるものと考えられている。

またステリンなどの不鹸化物は動物の種類や研究者により報告が一致していないが，FAIRBAIRN[5] によると蛔虫 *Ascaris lumbricoides* 卵では発生中に不鹸化物には変化がなく，前記 GLOVER らによりサケ卵の孵化 45 日後にカロチノイド，$\Delta^{5,7}$—ステリンが殆ど消失したと報告されている。

著者らは未受精卵におけると同様にして受精卵から脂質各成分を分離し，両者の間の量的変化及び質的変化，即ち構成脂肪酸及び不鹸化物成分の消長，窒素塩基の変化などを検討した結果についてのべる。

## 実　験　の　部

操作法及び分析法は未受精卵と同様である[1]。

試料としては 1955 年 3 月下旬に千島周辺で漁獲されたタラバガニの腹部の外側に附着していた受精卵（受精後の正確な時間は不明であるが，外観からみて明らかに発生の進んだものと考えられた）を用いた。

### (1) アセトン可溶劃分の調製

試料 1096 g を未受精卵の場合[1] と同様にアセトン抽出，アセトン分別を行つてアセトン可溶劃分（非燐脂質脂肪物質）を得た。収量は 27.0 g で，この性状を未受精卵のそれらと共に Table 1 に示す。アセト

1956 年 7 月 5 日受理

ン抽出残渣は 290 g で，これはアセトン抽出物のアセトン分別における不溶劃分と共に燐脂質の抽出に供したが，これに関しては別報にのべる。

**(2) 脂 肪 酸**

前記アセトン可溶性脂肪物質 24.0 g をアルコール性 KOH で鹸化，常法により不鹸化物をエーテルで抽

**Table 1.** Properties of the acetone-soluble lipids

| Source | Yield (g./1kg. of fresh tissue) | Acid no. | Sapon. no. | Iodine no. | $n_D^{20}$ | Unsaponifiable matter | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | % | g./1kg. of fresh tissue |
| Unfertilized eggs[1] | 66.7 | 31.8 | 179.3 | 190.5 | 1.4868 | 6.09 | 4.1 |
| Fertilized eggs | 24.6 | 62.6 | 177.2 | 181.4 | 1.4860 | 8.82 | 2.2 |

出したのち酸性とし，混合脂肪酸 20.6 g を得た。このものは中和価 194.5，沃素価 193.9 を示した。

混合脂肪酸を鉛塩アルコール法により固体酸と液体酸に分別し，後者を更にリチウム塩アセント法により低度不飽和酸と高度不飽和酸に分別した。この結果を Table 2. に示す。

**Table 2.** Fractionation of mixed fatty acids

| Fatty acid | Yield | | Neutr. value | Iodine no. |
|---|---|---|---|---|
| | g. | % | | |
| Solid | 3.7 | 20.0 | 208.5 | 27.3 |
| Lower-unsaturated | 8.5 | 46.0 | 194.7 | 142.7 |
| Higher-unsaturated | 6.3 | 34.0 | 184.1 | 349.0 |

(i) **固体脂肪酸**：前記固体酸を常法によりメチルエステル（鹸化価 197.5，沃素価 25.5）とし，その 3.0 g を分溜して Table 3 の結果を得た。

**Table 3.** Fractional distillation of the methyl esters of solid fatty acids

| Fraction | Boiling point °c/2.5 mm-Hg | Yield | | Sapon. no. | Iodine no. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g. | % | | |
| S-1 | -155 | 0.8 | 26.7 | 215.5 | 4.4 |
| S-2 | 155-160 | 0.7 | 23.3 | 9.7 | 6.1 |
| S-3 | 160-165 | 0.4 | 13.3 | 199.0 | 17.3 |
| S-4 | 165-170 | 0.3 | 10.0 | 187.2 | 20.0 |
| S-5 | 170- | 0.3 | 10.0 | 175.5 | 34.9 |
| S-R | —— | 0.5 | 16.7 | 167.2 | 85.7 |

溜分 S—1 を鹸化して得た脂肪酸を 90 % エタノールから再結して融点 58.5～59.8°，中和価 219.5 の結晶を得た。これはパルミチン酸（融点 62.9°，中和価 218.8）と考えられ，純品と混融して融点を降下しなかつた。この溜分の鹸化価がパルミチン酸メチルの計算値（207.6）より高いことからミリスチン酸の存在が推定される。

溜分 S-2 から得た脂肪酸を再結して融点 60.0～61.0°，中和価 219.0 の結晶を得た。これもパルミチン酸と考えられる。溜分 S-3 は $C_{16}$ 及び $C_{18}$ 酸の混合エステルと考えられる。

溜分 S-4 から得た脂肪酸を再結して融点 67.8～69.0° の結晶を得た。これはステアリン酸と混融して融点を甚だしく降下しなかつたので未精製のステアリン酸と考えられる。

溜分 S-5 は鹸化価から $C_{20}$ 酸と考えられ，飽和酸にモノエチレン酸を混じえたものと推定される。

（ii） **低度不飽和脂肪酸**：前記低度不飽和脂肪酸をメチルエステル（鹸化価 184.9, 沃素価 133.8）とし，その 8.1 g を分溜して Table 4 の結果を得た。

**Table 4.** Fractional distillation of the methyl esters of lower-unsaturated fatty acids

| Fraction | Boiling point °C/2 mm-Hg | Yield g. | Yield % | Sapon. no. | Iodine no. | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| LU-1 | –155 | 1.0 | 12.3 | 207.6 | 98.9 | 1.4495 |
| LU-2 | 155–160 | 0.9 | 11.1 | 196.7 | 101.0 | 1.4507 |
| LU-3 | 160–165 | 1.3 | 16.1 | 190.5 | 110.5 | 1.4519 |
| LU-4 | 165–170 | 1.6 | 19.8 | 186.4 | 118.9 | 1.4538 |
| LU-5 | 170–175 | 1.8 | 22.2 | 177.3 | 150.5 | 1.4580 |
| LU-6 | 175– | 1.0 | 12.3 | 168.7 | 201.0 | 1.4670 |
| LU-R | —— | 0.5 | 6.2 | 159.6 | 157.7 | 1.5023 |

溜分 LU-1 から中和価 218.8, 沃素価 102.8 の脂肪酸を分離し，これを Hazura 酸化して生じた水不溶性オキシ酸を石油エーテル，エタノールから再結して融点 121.1～122.2°, 中和価 195.8 の結晶を得た。これはジオキシパルミチン酸（融点 124°, 中和価 194.6）と考えられ，原脂肪酸の大部分はゾーマリン酸（中和価 220.7, 沃素価 99.8）と推定される。溜分 LU-2 は $C_{16}$ 酸と $C_{18}$ 酸の混合エステルと考えられる。

溜分 LU-3 から中和価 200.1, 沃素価 105.1 の脂肪酸を得，この Hazura 酸化生成物を石油エーテル，エタノールから再結して融点 131.2～132.9°, 中和価 178.4 の結晶を得た。これは未精製のジオキシステアリン酸（融点 136.5°, 中和価 177.4）と考えられ，原脂肪酸はオレイン酸（中和価 193.8, 沃素価 89.9）に $C_{18}$ 高度不飽和酸を混じえたものと考えられる。溜分 LU-4, 溜分 LU-5 は $C_{18}$ 及び $C_{20}$ のモノエチレン酸と高度不飽和酸の混合エステルであると考えられる。また LU-6 は $C_{20}$ 及び $C_{22}$ 酸の混合エステルであり，かなり多量に高度不飽和酸を含むことが推測される。

（iii） **高度不飽和脂肪酸**：前記高度不飽和酸をメチルエステル（鹸化価 175.5, 沃素価 332.6）とし，その 5.9 g を分溜して Table 5 の結果を得た。

溜分 HU-1 を鹸化して中和価 206.1, 沃素価 286.5 の脂肪酸を得た。これをエーテル溶液中で臭素化して得た不溶性臭化物の臭素含量は 64.20 % であつた。これらの値から原脂肪酸は $C_{18}$ トリエン酸（中和価, 201.7, 沃素価 273.7, 6 臭化物臭素含量 63.28%）に少量の $C_{16}$ トリエン酸（中和価 224.2, 沃素価 304.4 6 臭化物臭素含量 65.71 %）を混じえたものと考えられる。

**Table 5.** Fractional distillation of the methyl esters of higher-unsaturated fatty acids

| Fraction | Boiling point °C/ mm- Hg | Yield g | Yield % | Sapon. no. | Iodine no. | $n^{30}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HU-1 | –160 | 0.7 | 11.9 | 195.0 | 247.7 | 1.4752 |
| HU-2 | 160–170 | 0.7 | 11.9 | 192.0 | 307.8 | 1.4830 |
| HU-3 | 170–175 | 0.7 | 11.9 | 185.0 | 331.8 | 1.4844 |
| HU-4 | 175–180 | 0.8 | 13.5 | 174.6 | 353.6 | 1.4868 |
| HU-5 | 180–185 | 1.5 | 25.4 | 168.5 | 358.7 | 1.4905 |
| HU-6 | 185– | 1.0 | 16.9 | 160.8 | 360.1 | 1.4952 |
| HU-R | —— | 0.5 | 8.5 | 148.7 | 262.5 | 1.5260 |

溜分 HU-2 から得た脂肪酸は中和価 202.2, 沃素価 320.5 で，これから生成したエーテル不溶性臭化物の臭素含量は 66.61 % であつた。これらの結果から原脂肪酸は $C_{18}$ トリエン酸と $C_{18}$ テトラエン酸（中和

価 203.1，沃素価 367.6，8 臭化物臭素含量 69.83%）のほぼ等量の混合物と考えられる。

溜分 HU-3 から得た脂肪酸は中和価 195.2，沃素価 344.9，エーテル不溶性臭化物の臭素含量 69.99% であつた。原脂肪酸は $C_{18}$ 酸と $C_{20}$ 酸の混合物であり，$C_{18}$ 酸がトリエン及びテトラエン酸であるとすれば $C_{20}$ 酸としてはテトラエン酸（中和価 184.4，沃素価 333.7，8 臭化物臭素含量 67.76%，の他にペンタエン酸（中和価 185.6，沃素価 419.9，10 臭化物臭素含量 72.56%）の存在も考えられる。

溜分 HU-4 から得た脂肪酸は中和価 182.3，沃素価 368.9，エーテル不溶性臭化物の臭素含量 69.81% であつた。これらの結果から原脂肪酸は $C_{20}$ テトラエン酸と $C_{20}$ ペンタエン酸の混合物と考えられる。

溜分 HU-5 から得た脂肪酸は中和価 176.2，沃素価 371.3，エーテル不溶性臭化物の臭素含量 69.80% であつた。このものは $C_{20}$ 酸と $C_{22}$ 酸の混合物とみられ，$C_{20}$ 酸が前記の 2 種からなるとすれば $C_{22}$ 酸としてはペンタエン酸（中和価 169.8，沃素価 384.2，10 臭化物臭素含量 70.76%）が考えられる。

溜分 HU-6 から得た脂肪酸は中和価 167.0，沃素価 372.5，エーテル不溶性臭化物の臭素含量 70.01% であり，大部分が $C_{22}$ ペンタエン酸からなると考えられる。

残溜分を鹸化して得られた脂肪酸を石油エーテルで抽出し，可溶部として得た脂肪酸は中和価 154.2，沃素価 323.2 であつた。$C_{24}$ 高度不飽和酸（ペンタエン酸程度と考えられる）の存在が推定される。

**（3） 脂肪酸組成の定量的考察**

混合脂肪酸を検索した結果，飽和酸としてはミリスチン酸，パルミチン酸，ステアリン酸，アラキジン酸モノエチレン酸としてはゾーマリン酸，オレイン酸，$C_{20}H_{38}O_2$, $C_{22}H_{42}O_2$，高度不飽和酸としては $C_{16}H_{26}O_2$, $C_{18}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{21}H_{32}O_2$, $C_{20}H_{32}O_2$, $C_{22}H_{34}O_2$, $C_{24}H_{38}O_2$ の存在が知られたが，混合脂肪酸がこれらのみからなるものとして分溜区分毎にその組成を概算した。その結果を未精卵のアセトン可溶劃分[1] のそれと共にに Table 6 に示す。

**Table 6.** Approximate composition of the component fatty acdis (%)

| Acid | Source of the acetone-soluble lipids: Unfertilized eggs[1] | | Fertilized eggs | |
|---|---|---|---|---|
| Myristic | 2 | | 1 | |
| Palmitic | 10 | 16 | 10 | 15 |
| Stearic | 3 | | 3 | |
| Arachidic | 1 | | 1 | |
| Zoomaric | 5 | | 7 | |
| Oleic | 17 | 37 | 17 | 40 |
| Eicosenoic | 11 | | 13 | |
| Docosenoic | 4 | | 3 | |
| Hexacosatrienoic | 1 | | 1 | |
| Octadecatrienoic<br>Octadecatetraenoic | 11 | | 13 | |
| Eicosatetraenoic<br>Eicosapentaenoic | 16 | 47 | 15 | 45 |
| Docosapentaenoic | 13 | | 13 | |
| Docosahexaenoic | | | — | |
| Tetracosapentaenoic | ? | | | |
| Tetracosahexaenoic | 6 | | — | |

**（4） 不鹸化物**

原脂肪物質から脂肪酸を調製する際に不鹸化物 2.1 g を得た。これをこのまま約 30 倍量のメタノールで処理して結晶状固体部 1.2 g と濾液部 0.8 g に分別した。固体部は僅かに橙黄色を呈したが，アセトンから 1 回結晶して融点 137.0～138.0° の白色のステリン状の結晶を得た。このものは Lieberman-Burchard

反応にてコレステリンの反応を呈した。これを無水エタノールを溶媒として紫外部における吸収を測定した結果を未受精卵[1]のそれと比較して Fig. 1 に示す。この△$^{5,7}$—ステリンの吸収極大は極めて微弱であり，$k_{277}$，$k_{282}$，$k_{290}$，から算出したプロビタミン D[6] はステリン結晶中 0.46%にすぎない。この粗ステリン結晶をメタノールから再結をくりかえしたものの融点は 146.0～147.0° で，大部分がコレステリンと考えられる。

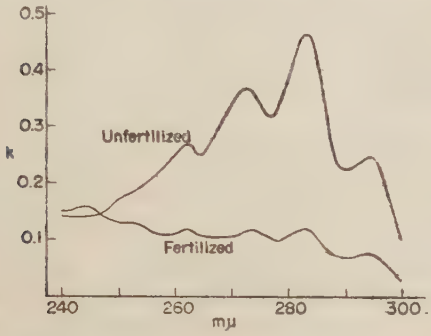



**Fig 1.** Absorpton curves of the mixed sterols.

メタノール処理の際の濾液部は沃素価 113.5，アセチル価 219.3，Liebermann-Burchard 反応陽性を示した。少量のコレステリンの他に不飽和アルコール類の存在が推測される。

## 考　　察

アセトン可溶性脂肪物質の収量は受精による発生開始後において未受精卵の 41.4% に減少した。これは多種の他動物についての記載とあまり異らない値であり，発生中に脂肪物質がエネルギー源として消費されるものと考えられる。酸価が約2倍に増加しているが，遊離脂肪酸の源としてはグリセライドの他に燐脂質も考えられるところである。沃素価の低下は構成脂肪酸組成の変化によるもので，受精卵では $C_{22}$，$C_{24}$ ヘキサエン酸が検出されなかつた。これに反して飽和酸及びモノエチレン酸の含量には殆ど変化がない。

不鹸化物収量は受精卵においては未受精卵の 53.4% に減少した。また未受精卵で明らかにその存在を認められた△5,7—ステリンが受精後殆ど消失したことは Glover ら[4] のサケ卵についての結果と相似する。不鹸化物のアルコール劃分のアセチル価にはあまり変化がなく，沃素価が受精後低下していることから，あるいは脂肪酸における如き高度不飽和構成分の消失が起つていることも考えられる。

## 総　　括

タラバガニ受精卵のアセトン可溶性脂肪物質の脂肪酸及び不鹸化物の成分を検索し，受精前のそれらと比較してその間の変化を検討した。

脂肪物質は甚だしく減少し，かつ長鎖高度不飽和酸の消失が認められた。また，不鹸化物中の△5,7—ステリンが殆ど消失し，不飽和アルコールの減少も推測された。

試料採取に御便宜を与えられた日魯漁業株式会社花咲工場　八木忠夫氏に感謝の意を表する。

## 文　　献

1) 五十嵐久尚，座間宏一，片田宗男：本誌，**22**，358 (1956)
2) J. Needham; "Chemical Embryology", vol. Ⅱ (1931) Cambridge Univ, Press.
3) H. J. Deuel, Jr.: "The Lipids", Vol. Ⅱ (1955) Interscience Pub., New York.
4) M. Glover, R. A. Morton, and D. D. Rosen: *Biochem. J.*, **50**, 425 (1952)
5) D. Fairbairn: *Can. J. Biochem. and Physiol.*, **33**, 122 (1955)
6) 外山修之，高木徹：日化，**75**，1241 (1954)

# Studies onthe Antibiotic Action of Fish Components —IX. The Relation between the Antibiotic Action of the Autoxidized Shark Liver Oil and Thiobarbituric Acid Value

Masamichi TOYOMIZU

(*Laboratory of Fisheries Chemistry, Department of Fisheries Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka*)

In the previous paper[1], it has been described that the antibiotic autoxidized fatty acids and methyl esters of shark liver oil are fractionated by means of urea. The need for an objective test which will correlate with the antibiotic action of the oxidized oil is apparent in this field.

Accordingly in the present paper, the properties of the concentrated antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil were investigated and then the relation between the antibiotic action and certain oxidative products such as conjugated acid, peroxide, lactone, carbonyl compound etc. was discussed, in order to determine what group of the oxidative products is responsible for the antibiotic action.

## Experimental

### 1. The properties of the concentrated antibiotic autoxidized acids of shark liver oil

The concentrated antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil, obtained from non-comprex-forming fraction by means of urea and then purified by chromatography on activated charcoal as shown in the previous paper[1], had the antibiotic activity of 3,000. The iodine value and peroxide value (POV) of the fraction were 245.6 and 28.4, and these values were higher than the values of the original autoxidized fatty acids which were 128.4 and 7.0 respectively. The ultraviolet spectrum of the fraction measured in ethanol is shown in Fig. 1. The light absorption at 233 m$\mu$ due to the conjugated diene was high and the absorptions at 268 and 315 m$\mu$ region due to the conjugated triene and tetraene were low.

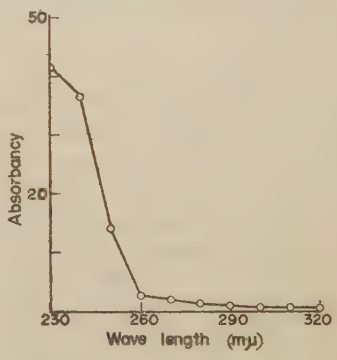



**Fig. 1.** Ultarviolet absorption spectrum of the antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil which were fractionated by means of urea and purified by chromatography.

According to the GRAF's qualitative analysis[2]

*Received May 23, 1956*

conducted by the hydroxylamine reagent, ketone and lactone or ester were detected but aldehyde and acid anhydride were not detected as shown in Table 1. However, since the

**Table 1.** GRAF's qualitative analysis of the antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil which were fractionated by means of urea and purified by chromatography

| | Ketone | Aldehyde | Acid anhydride | Lactone or ester |
|---|---|---|---|---|
| Concentrated antibiotic fatty acids | + | − | − | + |

sodium nitroprusside reaction, which is to test aldehyde and ketone, was positive and since aldehyde-detecting reaction such as phenol-sulphuric acid reaction and fuchsin-aldehyde reaction also gave positive results, aldehyde is certainly present in the fraction.

**2. The relation between the antibiotic action and the properties of the autoxidized shark liver oil**

**Conjugated acid** : The antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil concentrated by means of urea, contain a plenty amount of conjugated diene as shown by spectrophotometric method. In an attempt to solve the question whether the antibiotic action is due to conjugated acids or not, the content of diene of the fatty acids derived from shark liver oil, which were autoxidized at 100° by blowing dry oxygen in the presence of M/100 Cu-stearate according to the normal autoxidation procedure[3], was calculated out of absorption data, and then the relation between the production of conjugated diene and the antibiotic action was investigated, but any relation was not found at all (Table 2). Conjugated

**Table 2.** The relation between the antibiotic action and conjugated diene produced during autoxidation of the fatty acids of shark liver oil

| Oxidation time (hr.) | 0 | 1.5 | 3 | 5 | 7 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Conjugated diene (%) | 1.10 | 2.31 | 2.37 | 3.83 | 4.04 | 4.18 |
| Antibiotic activity | 0 | 400 | 500 | 400 | 200 | 200 |

triene and tetraene also increased progressively with the time of oxidation and the highest value of each was at 9 hr. oxidation just as the case of conjugated diene. Therefore these conjugated acids do not appear to be connected with the antibiotic action of the autoxidized oil.

**Peroxide** : Several investigators have shown that the antibiotic action and the toxicity of the oxidized oil for the growth of rat and chick are due to peroxide, and COLEMAN *et al.*[4] have reported that peroxide is concentrated in the non-complex-forming fraction of the oxidized unsaturated fatty acids fractionated by means of urea. POV of the concentrated antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil, which are non-complex-forming fraction, is 28.4 and is relatively high compared with the value of the original oxidized fatty acids as described above. Moreover, the antibiotic activity of the autoxidized oil disappeared with the intense decrease in POV after saponification. For these reasons the relation between the antibiotic action and POV during oxidation was investigated. POV increased progressively with the time of oxidation, showing no connection with the antibiotic action (Table 3), and the antibiotic activity of the oil autoxidized at 100° was higher

than that at 60° or 80° which is more suitable to produce plenty amount of peroxide than 100°. Moreover, pyridoxine and pantho thenate which are effective to eliminate the toxicity[5)6)], did not reverse the antibiotic action of the oxidized shark liver oil.

**Lactone** : Le GOUSSE[7)] showed that lactone and lactide are produced by the oxidation of unsaturated fatty acids, and it was reported by STEENSHOLT[8)] that lactone inhibits enzyme action. From the results of the qualitative analysis of the concentrated antibiotic autoxidized fatty acids derived from shark liver oil, it is possible that they contain lactone as described in this paper. Therefore the change of lactone content during oxidation of shark liver oil was measured. Since lactone will change to hydroxyl compound by saponification, the relation between lactone and the antibiotic action was investigated by the estimation of acetyl values before and after saponification.

The antibiotic autoxidized shark liver oil is unstable for alkali treatment as shown in part VIII[1)], and the antibiotic activity disappeared completely after saponification, hence the relation was sought between the antibiotic action and the values for the alkali reagent, such as acid value and saponification value for the autoxidized shark liver oil and neutralization value for the autoxidized fatty acids of the shark liver oil. These results are shown in Table 3. Acetyl values before saponification did show a continuous increase with the time of oxidation and they were still quite low, whereas the corresponding acetyl values after saponification increased considerably during oxidation and were always higher than those before saponification, possibly suggesting that lactone is produced with the time of oxidation and has no correlation with the antibiotic action. The changes of acid-, saponification- and neutralization-value also did not correlate with the antibiotic action.

**Table 3.** The relation between the antibiotic action and variable value of the autoxidized shark liver oil

| Oxidation time (hr.) | | 0 | 1.5 | 6 |
|---|---|---|---|---|
| Peroxide value | Before saponification | 2.20 | 6.68 | 9.52 |
| | After saponification | 0.80 | 0.34 | 0.90 |
| Acid value | | 2.61 | 3.01 | 4.55 |
| Saponification value | | 190.2 | 197.1 | 205.1 |
| Neutralization value (Fatty acids) | | 194.2 | 186.0 | 176.5 |
| Acetyl value | Before saponification | 4.33 | 7.71 | 7.81 |
| | After saponification | 8.31 | 14.43 | 25.25 |
| Antibiotic activity | | 0 | 400 | 200 |

Peroxide value : ml. of 0.01 N $Na_2S_2O_3$ soln./gr.

**Carbonyl compound** : Since aldehyde and ketone are present in the concentrated antibiotic autoxidized fatty acids of shark liver oil as described above, total carbonyl fat was estimated by the procedure proposed by HENICK *et al.*[9)], which is based upon the colorimetric determination of the hydrazone compounds in alkaline solution and the calculation from the absorbancies at 430 and 460 m$\mu$ after preparing 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl fat. Total carbonyl fat of the autoxidized shark liver oil and the antibiotic action decreased extremely after saponification, but the former increased during oxidation, having no connection with the latter (Fig. 2).

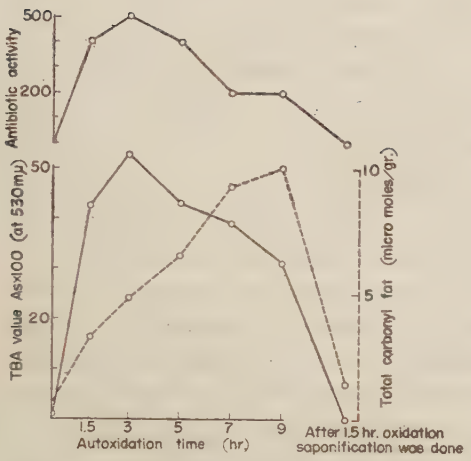



Fig. 2. The relation between the antibiotic action and TBA value or carbonyl fat content of the autoxidized shark liver oil.

Recently the rancidity of oil and fat has been estimated by the color reaction with thiobarbituric acid (TBA). In 1944 KOHN and LIVERSEDGE[10] showed that tissue suspensions of heart and liver incubated aerobically at 30° produce a compound which will condense with either *p*-aminobenzoic acid to give a yellow-color or with TBA to give an orange-color. Subsequently BERNHEIM *et al.* concluded that the color reaction is due to fat oxidation in tissue[11][12] and that the inhibitory action of the oxidative products of unsaturated acid on certain enzme action is proportional to the color reaction[13][14]. The author investgated the relation between TBA value and the antibiotic action, measuring TBA value according to the TBA acetic acid procedure modified by SIDWELL *et al.*[15] It can be observed in Fig. 2 that the TBA curve has the same characteristics as the curve for the antibiotic activity, namely both values were maximum at 3 hr. oxidation, gradually decreased by the further oxidation and disappeared by saponification (Fig. 2).

## Discussion

It has been reported that TBA reacts on aldehyde and ketone, giving orange-colored products[16][17][18]. PATTON *et al.*[19] used the color reaction for the estimation of rancidity of milk fat and described that malonic dialdehyde in rancid fat gives strong color. KENASTON *et al.*[20] also concluded that aldehyde produced by fat oxidation condenses with TBA and that the condensed products are tinged with orange-color.

If all carbonyl compounds in oxidized oil were tinged with the color in the presence of TBA and same color intensity appeared, the absorption at 530 mμ would have to change in parallel with the content of total carbonyl fat. However, parallel change was not observed as shown in Fig. 2. It means that the reaction does not proceed as described above. SEDWELL *et al.*[15] have also described that the color intensity of the oxidized oil with TBA has no connection with the content of total carbonyl fat.

As BUSS and MACKINNEY[21] have isolated thirty 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds from rancid corn oil, carbonyl compounds produced during oxidation seem to be numerous. The antibiotic action of the autoxidized oil had close relation with the color reaction not connecting with the content of total carbonyl fat (Fig. 2). This suggests that a special carbonyl compound produced during oxidation probably inhibits microbial growth. Since the antibiotic autoxidized fatty acids, concentrated by means of urea, are present in non-complex-forming fraction and this fraction is unsaturated fraction as described in part

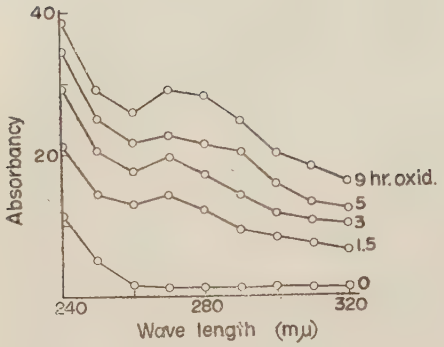



**Fig. 3.** Ultraviolet absorption spectrum of the autoxidized fatty acids of shark liver oil in alkaline ethanol solution.

VIII[1], the antibiotic substance in the autoxidized fatty acids seems to be an unsaturated carbonyl compound.

Ultraviolet absorption of the oxidized fatty acids when measured in ethanol is due to conjugated acids produced by isomerization during oxidation. On the other hand, when the oxidized oil is dissolved in an alkaline medium, intense orange- or red-color is produced. This is the result of the production of chromophores whose principal absorption lies in the ultraviolet range. The alkaline color has been studied spectrophotometrically by HOLMAN *et al.*[22] and it was concluded that the color was probably not due to quinones formed from dicarbonyl compounds in the oxidized oil. His present opinion[23] is that the color is due to condensation of unsaturated carbonyl compounds. Therefore, ultraviolet absorption spectrum of the autoxidized fatty acids derived from shark liver oil, dissolving in the solution of 20 % potassium hydroxide solution and ethanol (1 : 1), was measured and the result is shown in Fig. 3.

The absorption at 240~320 mμ increased with the time of oxidation as the case of absorp tion in ethanol, and the value connected with the antibiotic action was not obtained by this method.

## Summary

The antibiotic action produced by the autoxidation of shark liver oil correlated with thiobarbituric acid value, having no connection with total carbonyl fat content and peroxide value. Furthermore, the antibiotic fraction concentrated by means of urea was non-complex-forming fraction, so the antibiotic substance is presumed to be an unsaturated carbonyl compound.

## Acknowledgment

The author wishes to express his sincere thanks to Prof. Yukio TOMIYASU for his kind advice throughout these works.

## References

1) M. TOYOMIZU : This Bull., **21**, 258 (1955).
2) E. FUNAKUBO : "The identification of organic compounds" (In Japanese), (1), 339 (1954).
3) Y. TOMIYASU, M. TOYOMIZU & K. TAKAHASHI : This Bull., **18**, 530 (1953).
4) J.E. COLEMAN, H.B. KNIGHT & D. SWERN : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4886 (1952).
5) F.A. KUMMEROW, T.K. CHU & P. RANDOLPH : *J. Nutr.*, **36**, 525 (1948).
6) F.H. KRATZER, D.E. WILLIAMS, B. MARSHALL & P.N. DAVIS : *J. Nutr.*, **53**, 555 (1954).
7) LE GOUSSE : *Arch. Med. Pharm.*, **128**, 746 (1938).
8) G. STEENSHOLT : *Acta. Physiol. Scand.*, **5**, 71 (1943).

9) A.S. Henick, M.F. Benca & J.H. Mitchell : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88 (1954).
10) H.I. Kohn & M. Liversedge : *J. Pharm.*, **82**, 292 (1944).
11) F. Bernheim, M.L.C. Bernheim & K.M. Wilbur : *J. Biol. Chem.*, **174**, 257 (1948).
12) K.M. Wilbur, F. Bernheim & O.W. Ohapiro : *Arch. Biochem.*, **24**, 305 (1949).
13) F. Bernheim, K.M. Wilbur & C.B. Kenaston : *Arch. Biochem. and Biophy.*, **38**, 177 (1952).
14) A. Ottolenghi, F. Bernheim & K.M. Wilbur : *Arch. Biochem. and Biophy.*, **56**, 157 (1955).
15) C.G. Sidwell, H. Salwin, M. Benca & J.H. Mitchell Jr : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 603 (1954).
16) G.P. Plaisance : *J. Biol. Chem.* **29**, 207 (1917).
17) A.W. Dox & G.P. Plaisance : *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2164 (1916).
18) K.A. Oster & J.G. Oster : *J. Pharm.*, **85**, 332 (1945).
19) S. Patton & G.W. Kurtz : *J. Dairy Sci.*, **34**, 669 (1951).
20) C.B. Kenaston, K.M. Wilbur, A. Ottolenghi & F. Bernheim : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 33 (1955).
21) C.D. Buss & G. Mackinney : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 487 (1955).
22) R.T. Holman, W.O. Lundberg & G.O. Burr : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1669 (1945).
23) R.T. Holman : "Progress in the chemistry of fats and other lipids", (**1**), 51 (1954).

# 貝類廃棄部の利用に関する研究-V.
## 鶏の生長及び産卵に及ぼすタイラギ内臓液化物の効果*

富山哲夫・米　康夫・原田悠三
(九州大学農学部水産化学教室)
加藤嘉太郎・岡本正夫・山岡　誠
(九州大学農学部畜産学教室)
小柳武夫・内田正五郎
(福岡県種鶏場)
加藤五郎・村上幸雄・田中佐朔・松尾新一
(福岡県有明海水産試験場)

## Studies on Utilization of Wastes in Processing Shell-fish—V. The Effect of Viscera-Extract of *Atrina pectinata japonica* on Chick Growth and Egg Production

Tetuo TOMIYAMA, Yasuo YONE, Yuzo HARADA, Yoshitaro KATO, Masao OKAMOTO, Makoto YAMAOKA, Takeo KOYANAGI, Shogoro UCHIDA, Goro KATO, Yukio MURAKAMI, Sasaku TANAKA and Shinichi MATSUO

In a preceding report[2], it was shown that the addition of the viscera-extract of *Pecten laqueatus* at a 1.7 per cent dry weight basis gave a remarkable growth response of chicks and that APF in the viscera-extract was adsorbed on the activated charcoal from a slightly acidic solution.

The present paper deals with a study on the effectiveness of an autolyzed viscera-extract of *Atrina pectinata japonica* to the chick growth and the egg production, and further on the fractionation of the growth promoting principle. The results can be summarized as follows.

1. The addition to 100 g. of all-vegetable protein ration of a 2.8 g. portion of the dried autolyzed viscera and a 0.3 g. portion of an activated charcoal adsorbate which is equivalent to 2.8 g. of the dried autolyzate, resulted in a slight growth promotion on 35-day old chicks during six-week feeding as contrasted to a negative result obtained on addition of 1.35 g. of a non-adsorbed fraction (Table 1).

2. The weight of anterior hypophysis and testis, and the length of humerus and femur increased in a linear proportion to the growth while the weight of thyroid gland inversely proportional (Table 2).

3. One-year old hens fed autolyzed viscera at a 2% dry weight basis for 100 days showed an egg production inferior to the control group. This is apparently due to a delay of starting egg production in the experimental group, because when compared as to the egg production of its highest production period (Feb. 7–March 30), a superior egg production in number as well as weight was observed in the experimental group (Table 3).

4. In the case of 5-month old hens fed an all-vegetable protein ration for 3 months prior to the experiment, the supplementation of the autolyzate at a 2% dry weight basis gave a remarkable response in egg production (Table 4).

1956 年 5 月 25 日受理

* 本研究の大要は昭和 27 年 4 月及び 28 年 4 月東京に於ける日本水産学会年会に発表した。

## Ⅰ 緒　　言

富山・杉原の方法[1]で製造したイタヤ貝内臓液化物は顕著な鶏雛の生長促進効果を示すこと，及び貝内臓液化物中の APF は微酸性で活性炭に吸着されることにつき既に報告した[2]。本研究では有明海に饒産するタイラギ内臓が鶏の生長及び産卵をどの程度促進するかについて検討し，更に有効成分の分別を試みた。

## Ⅱ 実 験 方 法

1. 試料の調製：1951年 11 月及び 1952年 2 月に有明海で採取したタイラギの貝柱のみを除いた内臓部に 50°C の湯を加え，塩酸で PH 4.5 とし 53～55°C で5時間液化し，一夜放置した後，濾過し，濾液を中和後 70°C 以下で減圧濃縮した。この内臓液化物は細目の笊で濾した程度であつたから，内臓液化物中の有効成分を分別するためには，液化物を水に溶かした後，先ず遠心して上澄液を分ち，他方不溶部を多量の水で数回洗つたものを遠心上澄液に合せて水溶部を調製した。有効成分の分別には水溶部に活性炭を加え PH 4.5 で吸着し，活性炭吸着部は稀苛性ソーダ水溶液（PH 9）で溶出した。溶出液（吸着物と略称する）及び活性炭に吸着されない濾液（非吸着物と略称する），はそれぞれ中和後 70°C 以下で減圧濃縮した。

2. 育雛試験：供試雛は 1952年10月10日に孵化した白色レグホン種の合である。1 区 15 羽ずつとし屋外の竹格子底をもつバツタリで飼育した。11 月 14 日（孵化後 35 日）より 12 月 25 日まで飼養管理し毎週給餌前に体重を測定した。なお試験終了後試験雛を解体し，脳下垂体前葉，睾丸，甲状腺の重量及び上腕骨，大腿骨の長さを測定した。タイラギ内臓液化物区には Table 1 の脚註に示した基本飼料 100 g に対し乾物として 2.8 g の内臓液化物を，吸着物区及び非吸着物区には内臓液化物 2.8 g より得た吸着物 0.3 g 及び非吸着物 1.3 g をそれぞれ飼料 100 g に添加して与えた。なお緑餌として基本飼料の 50 % 相当量の大根葉を与えた。給餌には一種の paired feeding の方式をとり，給水は自由攝取とした。

3. 産卵試験：この試験は次に示すように2年鶏及び1年鶏について行つた。Table 3 に示した試験Aでは1950 年春孵化した白色レグホン種の内で1年間の産卵検査の結果，産卵数 200～220 個を示したもののみを選び，5 羽を1区として，1951年 12 月 4 日より 1952年 3 月 20 日まで飼養管理した。なお供試鶏は実験開始迄は Table 3 の脚註に示した魚粉を含む飼料で飼育した。Table 4 の試験Bでは 1951 年 8 月 23 日に孵化した白色レグホン種の雛を脚註に示した魚粉を含まない基本飼料及び緑餌で 3 ケ月間飼育した後，発育度の平均した健康雛を選び，8 羽を1区として，1952年 1 月 22 日より 3 月 20 日まで飼養管理した。いずれの試験に於いても試験鶏は戸外の三階作りの竹格子底をもつバツタリに収容し，試験区には基本飼料に乾物として 2% のタイラギ内臓液化物を添加したものを与えた。他方，基本区には試験区の蛋白量に近似させるため大豆粕を 3.5% 増補した。なお給餌量は1日1羽当り大約 120 g とした。trap nest の準備がなかつたので，各個体の産卵数は測定できなかつたが，1区の総産卵数と 2 月 7 日より 3 月 20 日までの卵重量を測定した。

## Ⅲ 結果及び考察

### 1. 鶏雛の生長に及ぼす効果

育雛試験の結果は Table 1 に示す通りで，タイラギ内臓液化物区は毎週最大の体重を示し，第6週に於ける増加体重比率は基本区の 100 に対し 110 であつた。吸着物区も僅かに優れた生長を示し，その増加体重比率は 104 であつたが，これに反し非吸着物は全く効果が認められなかつた。内臓液化物及び吸着物が顕著な効果を示さなかつた原因は，恐らく一種の paired feeding の型式をとつたためであろう。次に試験終了時の脳下垂体前葉，睾丸，甲状腺の重量及び上腕骨，大腿骨の長さを計測した結果は Table 2 に示す通りである。脳下垂体前葉は体重に正比例して増減している。しかしこの程度の差から機能の相違を推察することは危険である。睾丸は液化物区が最大，基本区がこれに次ぎ，吸着物区及び非吸着物区は略同じく最低である。第4報[2]に述べたように，イタヤ貝内臓の非吸着物は生殖腺の発達に対し撰択的に働くことが認められたが，タイラギ内臓の非吸着物は同様な効果を示さなかつた。この原因については次のように考えられる。生殖腺はその発達の或時期以後に初めて貝内臓非吸着物中の物質に鋭敏に反応し，それ以前は感受性を殆んど持たないものとも考えられるし，また加藤等[3]の研究によれば雛の睾丸は孵化後 3～4 ケ月の頃急速

**Table 1.** The growth response of chicks to viscera-extract of *Atrina pectinata japonica* and to fractions adsorbed and non-adsorbed on activated charcoal (Nov. 14 '52-Dec. 25 '52)

| No. of chicks | Supplements | g. of supplements per 100 g. diet (Dry basis) | Average biweekly body weight in g. | | | | Average gain |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Initial | After 2 wks | After 4 wks | After 6 wks | |
| 13 | Viscera-extract **) | 2.8 | 174.5±7.7* | 269.0 | 395.8 | 541.9±22.4 | 367.4±15.1 |
| 13 | Adsorbed fraction †) | 0.3 | 169.8±3.5 | 277.3 | 387.0 | 517.5±20.4 | 347.7±17.6 |
| 15 | Non-adsorbed fraction §) | 1.3 | 172.4±7.2 | 276.1 | 369.7 | 500.0±29.2 | 327.6±24.1 |
| 14 | None ▲) | | 171.1±4.1 | 268.0 | 374.3 | 503.7±16.6 | 332.6±14.9 |

* Standard error of the mean **) Moisture, 61.6 %; crude protein (on dry basis) 72.1 %. †) Moisture, 92.0 %; crude protein (on dry basis) 17.5 %. §) Moisture, 83.6 %; crude protein (on dry basis) 53.0 %. ▲) Basal diet used was composed of corn 30, soybean meal 25, rice bran 20, wheat bran 20, wheat 5, $CaCO_3$ 2, manganized salt 0.5. Basal diet was supplemented with the radish-leaves at a 50 per cent level.

**Table 2.** Weight of several organs of cockerels fed the extract of viscera, adsorbed fraction or non-adsorbed fraction

| | | Extract of viscera | Adsorbed fraction | Nonadsorbed fraction | None |
|---|---|---|---|---|---|
| Anterior hypophysis | (mg.) | 5.3±0.5* | 5.0±0.4 | 4.1±0.8 | 4.3±0.6 |
| Testis | (mg.) | 151.8±33.2 | 129.8±25.9 | 128.9±32.1 | 132.6±33.4 |
| Thyroid gland | (mg.) | 33.5±6.3 | 34.5±5.6 | 40.4±6.2 | 39.6±5.5 |
| Humerus | (cm.) | 5.96±0.22 | 5.96±0.20 | 5.74±0.22 | 5.86±0.18 |
| Femur | (cm.) | 6.37±0.25 | 6.38±0.22 | 6.08±0.23 | 6.24±0.19 |

* Confidence limit of the population mean.

に発達し，従つてこの頃は睾丸発達機転の一つのピークを示す時期であると断定出来る。そこで液化物区はたまたまそのピークに最も近い時期に迄発育し，他の三区は未だこれに遠いと考えれば液化物区以外の3区が大体同じ程度の重量を示すこともあり得べきことである。従つてもう少し試験期間を延ばせば，或は予期の結果が得られたかも知れない。甲状腺重量は体重と逆比例し体重の最も軽い非吸着物区が 40.4 mg で最大の重量を示した。しかし甲状腺重量の変化は腺自体の性質からみて，この程度の数値の差を以て或る意義

**Table 3.** Response in weight and production of eggs from one-year old hen fed the extract of viscera

| No. of hen | Supplements | g. of supplements per 100 g. diet (Dry basis) | Dec. 4 '51 Mar. 20 '52 | Feb. 7 '52~Mar. 20 '52 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total number of egg produced | Total number of egg produced | Total egg weight g. | % |
| 5 | Viscera-extract *) | 2 | 156 | 117 | 5915 | 120 |
| 5 | None †) | | 200 | 100 | 4909 | 100 |

*) Moisture, 61.1 %; on dry basis, crude protein, 56.7 %; NaCl 18.0 %. †) To equalize the protein-content, soybean was added at a 3.5 per cent level.

Basal diet used was composed of corn 40, wheat bran 20, rice bran 20, soybean meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. Basal diet was supplemented with the radish-leaves at a 30-60 per cent level. All the birds were fed animal-protein ration before the experiment. Animal-protein ration was composed of corn 50, wheat bran 15, rice bran 15, fish meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3.

を持たせる危険はさくべきである。上腕骨及び大腿骨長については数字的にも体重に正比例した変化がみられた。

**2. 産卵率に及ぼす効果**

（1） 二年鶏の産卵率向上効果：産卵数及び卵重量を計量した結果は Table 3 に示す通りで，全試験期間中の総産卵数をみると，タイラギ内臓液化物区は基本区より劣っているが卵重量を計量した2月7日より3月20日迄の産卵数及び卵重量では基本区のそれより著しく大であつた。試験区の産卵数が対照に比し劣つた原因は基本区では試験開始日の12月4日には既に産卵していたのに対し，タイラギ内臓液化物区では1羽が1952年1月6日にようやく産卵し始めたような状態で，明らかに試験鶏の能力が不揃いであつたためかと思われる。また供試鶏が試験開始迄に魚粉を含む飼料で飼育されていたことも，液化物の APF の効果が著明でなかつた原因であろう。

（2） 一年鶏の産卵率に及ぼす効果：産卵数及び卵重量を計量した結果は Table 4 に示す通りで，タイラギ内臓液化物区の産卵数及び卵重量は基本区を凌駕し，明らかに産卵率向上の効果を示した。

**Table 4.** The effect of supplementation of viscera-extract on weight and number of eggs of 5-month old hens

| No. of hen | Supplements | Amt. of supplements per 100 g. diet Dry basis | Egg production†) | | Egg weight§) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Total number | % | Total (g.) | % |
| 8 | Extract of viscera | 2 | 151 | 125 | 5827 | 120 |
| 8 | None*) | | 121 | 100 | 4843 | 100 |

*) To equalize the protein-content of the control feed to that of the experimental feed, soybean was added at a 3.5 per cent level to the basal diet given in foot-note △) of Table 1. †) Jan. 22 '52-Mar. 20 §) Feb. 7 '52-Mar. 20.
All the birds were fed the basal diet shown in Table 3 for 3 months before the experiment and during the experiment.

## Ⅳ 総　　括

1. 植物性飼料 100 g にタイラギ内臓液化物 2.8 g より得た活性炭吸着物 0.3 g 或は非吸着物 1.3 g を添加したものを，それぞれ孵化後 35 日より6週間与えたところ，内臓液化物及び吸着物は僅かに生長促進効果を示したが，非吸着物は全く効果が認められなかつた。

2. 試験雛を解剖した結果，脳下垂体前葉及び睾丸の重量並に上腕骨及び大腿骨の長さは生長と正比例したが，甲状腺重量は逆比例した。

3. タイラギ内臓液化物を基本飼料に乾物として 2% 添加したものを，白色レグホン種の一年鶏に 100 日間与えると，試験鶏の産卵開始の不揃いのためか総産卵数は基本区より劣つた。しかし一般に産卵率が高くなる2月7日より3月30日迄の産卵数及び卵重量では基本区より著しく大であつた。

4. タイラギ内臓液化物を基本飼料に乾物として 2% 添加したものを試験開始前3ケ月間植物性蛋白飼料で飼育した白色レグホン種の一年鶏に与えると，顕著に産卵率を向上した。

終りに本研究は昭和26年度及び27年度の文部省科学試験研究費により実施したものである。試料の調製及び飼養管理に尽力された菅原憲典，奥山俊司，土井良平次郎，行徳志信，佐伯種敏の諸氏に深謝の意を表する。

## 文　　献

1. 富山哲夫・杉原喬：九州大学農学部学芸雑誌，**13**，297 (1951).
2. 富山哲夫・米康夫・加藤嘉太郎・苅田淳・小柳武夫・内田正五郎・加藤五郎・田中佐朔：本誌，**21**，1181 (1955).
3. 石橋武彦・加藤嘉太郎：九州大学農学部学芸雑誌，**13**，392 (1951).

# 深海産鮫類肝油の利用に関する研究—XII. Squalene 重合物の製造（其の 1）酸性白土を触媒とせる場合

東　秀雄・井関重夫・浅野基明
（東海区水産研究所）

# Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—XII. Preparation of Polymerized Product from Squalene (1) Polymerization of Squalene using Acid Clay as Catalyst

Hedeo HIGASHI, Shigeo ISEKI and Motoaki ASANO

A study has been conducted to prepare a viscosity improver for squalane by polymerizing squalane or partially reduced squalene, using 5 % acid clay as catalyst at 210°C. (Fig. 1).

Properties of the polymer and hydrogenated polymer and of those prepared from partially reduced squalene are shown in Tables 2, 3, 5 and 6, respectively.

From the study it has been found that the hydrogenated polymer is suitable as a viscosity improver for squalene (Table 4), and that oil prepared from squalane and hydrogenated polymer seemes to have the properties better than those of commercial watch oils. (Table 7).

## I 緒　　言

スクアレンを還元して得たスクアランは，耐寒潤滑油として優秀であることは既に認められている[1),2)]が，潤滑油は用途により種々の粘度のものが要求される。従つて，スクアランを潤滑油とする場合にも，用途に応じ粘度を変える必要がある。

著者等はスクアレンを重合し，得られた重合物がスクアランの粘度増加剤として適当と考え，重合条件を異にした重合物の性質を検討することゝした。スクアレンは6個の二重結合を有し重合し易いが，重合条件により重合物の性質は著しく異る。

本報においては，スクアレン及びスクアレンの部分還元物に酸性白土を触媒として重合せしめ，その重合物の性質を試験した結果を報告する。

## II 実　験　の　部

本実験に使用したスクアレン，酸性白土，装置は次の如くである。

**a) スクアレン**

大磯産深海産ユメザメ，ヘラツノザメ等の混合肝油を減圧（3 mm Hg）で蒸溜し，240～260°C の溜分を集め，この溜分を更に金属ナトリウムを加えて減圧（3 mm Hg）で蒸溜し，240～260°C の溜分をとり，供試スクアレンとした。こゝに得られたスクアレンは，屈折率 $N_D^{40}$ 1.4890 である。

**b) 酸性白土**

久木田薬品株式会社製の化学用活性白土を 120°C で1時間加熱し，デシケーター中に保存し，必要に応じ取り出し使用した。

**c) 重合装置**

Fig. 1 に示す如く，三口フラスコの中央に攪拌器，寒暖計を挿入し，左側の口より炭酸ガスを通じ，右側

1956 年7月2日受理

の口より分解生成物を排出せしめた。

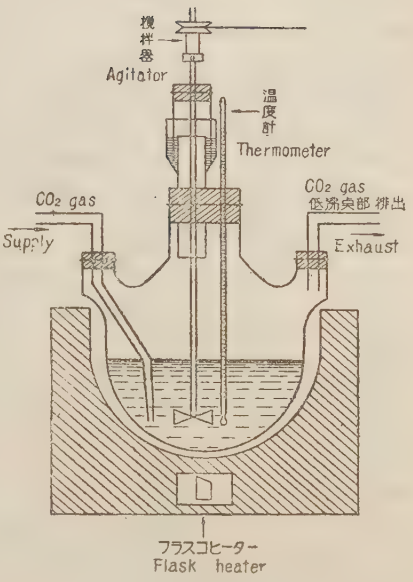
**d) 還元装置**

スクアレンの部分還元物及びスクアランの製造には循環式常圧還元装置を使用し，重合物の還元は振盪式高圧還元装置を使用した。

**(1) スクアレンの重合**

石川，染野[3]は活性白土を触媒とし，スクアレンを重合した場合，その重合物の粘度指数は低いと報告し，又陳等[4]はスクアレンを 250～300°C に加熱し，酸性白土を触媒として種々の重合体を作り，粘度の増加するにつれ，粘度指数は低下すると報告している。これらの研究は殆どスクアレンの重合体をそのまゝ潤滑油とする意図の様に思われる。著者等はスクアレンの重合について研究し，得られた重合物をスクアランに溶解し，粘度増加剤としての適否を検討することゝした。

スクアレンを Fig. 1 の装置にとり，炭酸ガスを通じつゝ加熱攪拌し，210°C に達した時加熱をやめ，直ちに酸性白土 5％を加えれば，反応熱により液温が急に上昇し 320～340°C となる。反応が終り，液温が下つた時，これに精製エーテルを加え，重合物を溶解し，酸性白土を濾別し，溶剤を除去して反応物を得た。この反応物を減圧（3 mm Hg）で 30 分間 200°C で加熱し，低沸点部を除去して重合物を得た。この重合物は黄赤色の固体で，収量は Table 1 の如くである。




重合装置

**Fig. 1.** Apparatus of polymerization.

重合物の収量

**Table 1.** Yield of Polymer

| 実験番号 Expt. No. | 試料とせるスクアレン重量 Wt. of Squalene (gr) | 反応物 Reaction products | | 重合物 Polymer in reaction products | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 重量 Wt. (gr) | 収量 Yield (%) | 重量 Wt. (gr) | 収量 Yield (%) |
| 1 | 563 | 429 | 76.3 | 325 | 57.8 |
| 2 | 504 | 379 | 75.3 | 283 | 56.2 |
| 3 | 513 | 388 | 75.6 | 295 | 57.5 |
| 4 | 510 | 381 | 74.6 | 285 | 55.9 |

収量が低いのは，酸性白土が分解触媒として働き，低沸点部が生成する為である。

Table 1 の実験番号 4 の重合物について性状を測定した結果は Table 2 の如くである。石川等の活性白土を触媒として重合せしめた場合の重合物は，分子量は 630～660，凝固点 −12.5～6.5°C，粘度（100°F）1865～4902 秒で，Table 2 の結果と比較すると，分子量は殆ど変らないが，粘度，凝固点，収量はかなり差がある。これは両者の重合条件に差があること及び低沸点部除去の程度が異るからである。

重合物の性状

**Table 2.** Properties of Polymer

| 屈折率 $N_D^{40}$ Refractive index | 沃素価 Iodine value | 平均分子量 Average molecular weight | 凝固点 (°C) Solidifying point | 粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 100°F | 210°F |
| 1.4947 | 263.3 | 620 | 18 | 9920～12500 | 218 |

著者等の得た重合物は沃素価が高く，そのまゝでは粘度増加剤としては不適当であるから，この重合物を還元する必要がある。即ち，重合物に 3％の酸性白土を加え，30 分間 100°C で加熱攪拌し，冷却後等量の

精製エーテルに溶解し，酸性白土を濾別した。重合物のエーテル溶液にラネー触媒3％を加え，高圧還元装置に仕込み，180～200°C，100～150 気圧で還元し，エーテルを除去した後これを減圧（3 mm Hg）で 30 分間 200°C で加熱し，低沸点部を除き，無色透明の固体を得た。（以下この固体を重合還元物と略記す）この重合還元物の性状及び重合物に対する収量を Table 3 に示す。かくして得た重合還元物をスクアランに 3, 5, 10, 15, 及び 20 ％の割合に溶解し，それらの粘度，粘度指数を測定した。それらの結果を Table 4 に示す。Table 4 の如く重合還元物の添加量が増すと粘度指数は低くなる。即ち，重合還元物を多量に添加して高粘度の潤滑油にすれば，粘度指数が著しく低くなるから適当ではないが，比較的低粘度潤滑油用の増粘剤としては充分使用出来る。

重合還元物の性状

**Table 3.** Properties of hydrogenated polymer

| 粘度 Viscosity (Seconds by Saybolt) 210°F | 沃素価 Iodine value | 屈折率 $N_D^{40}$ Refractive index | 凝固点 °C Solidifying point | 加熱減量 100°C 12 時間 (％) Heating loss at 100°C (12 hrs) | 収量 (％) Yield |
|---|---|---|---|---|---|
| 238 | 0.28 | 1.4786 | 18 | 0.38 | 89.2 |

重合還元物を Squalane に溶解したものゝ粘度及び粘度指数

**Table 4.** Viscosity and visicosity index of squalane added with hydrogenated polymer

| 重合還元物の割合 Content of hydrogenated polymerized products in squalene (％) | 粘度 Viscosity (Seconds by Saybot) (秒) | | 粘度指数 Viscosity index |
|---|---|---|---|
| | 100°F | 210°F | |
| 3 | 128 | 43.5 | 136 |
| 5 | 153 | 45 | 126 |
| 10 | 208 | 48.5 | 116 |
| 15 | 272 | 52 | 108 |
| 20 | 380 | 57 | 97.9 |

**（2） スクアレン部分還元物の重合**

石川，染野[3]はスクアレンの部分還元物を重合し，低粘度，低粘度指数のものが得られたと報告している。

著者等はスクアレンを部分還元して5種の試料をつくり，これらについて重合を行い，検討することゝした。即ち試料を夫々 Fig. 1 の装置により酸性白土5％を触媒とし，150, 280°C の温度で重合し，夫々2時間ごとに反応物を採取した。これらの反応物を精製エーテルに溶解し，触媒を濾別し，エーテルを除去した後 200°C 減圧（3 mm Hg）で 30 分間低沸点部除去を行い，重合物を得た。これらの重合物の性状，収量を Table 5, 6 に示す。Table 5 の結果を Table 6 の結果と較べると，低温で重合した重合物の粘度は低く，粘度指数は高い。150°C 以下の温度では重合が余り進まず，粘度が増加しない。又 280°C の場合は還元の程度が進んだ試料程重合物の粘度が低く，収量は高い。即ち，部分還元物の還元が進むにつれ重合，分解が進まぬことを示す。

石川等の部分還元物より製造した重合物は，分子量 395～624，粘度（100°F）112～607 秒，粘度指数 40.6～118.9 で，Table 6 と較べ粘度は著しく低い。これは重合条件並に低沸点部除去の条件が異るからである。

Table 6 に示したスクアレンの部分還元物の重合物は第2表に示したスクアレンの重合物に較べ，粘度が著しく低いので，著者等は比較的低粘度の潤滑油の増粘剤はスクアレンを酸性白土を触媒とし，重合せしめて得た重合物を還元したものを適当と考えた。

**（3） 時計油の試製**

時計油は比較的低粘度の潤滑油であるが，スクアランのみでは粘度が不足であるから，スクアレンの重合還元物を増粘剤として添加し，時計油を試製した。即ち，時計油 No. 1 はスクアラン 79 ％，重合還元物

部分還元物より製造せる重合物の性狀（重合温度 150°C）

**Table 5.** Properties of polymer prepared from partially reduced product (polymerized at 150°C)

| 試料とせる部分還元物の性狀 Properties of partially reduced squalene | 加熱条件 Heating condition (hrs) | 屈折率 $N_D^{40}$ Refractive index | 沃素価 Iodine value | 平均分子量 Average molecular weight | 粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt) 100°F | 210°F | 粘度指数 Viscosity index |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4838 Refractive index | 150°C 2hrs | 1.4828 | 311.5 | — | 213.2 | 55.1 | 148.2 |
| 沃素価 327.5 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4872 | 285.2 | — | 257.5 | 58.2 | 142.8 |
| | 〃 6 〃 | 1.4987 | 257.3 | 560 | 266.5 | 55.5 | 130.1 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4711 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4841 | 244.0 | — | 110.1 | 48.6 | 186.7 |
| 沃素価 286.0 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4818 | 218.0 | — | 147.4 | 51.5 | 169.5 |
| | 〃 6 〃 | 1.4825 | 207.4 | 540 | 203.0 | 54.5 | 136.6 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4630 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4638 | 173.7 | — | 123.7 | 50.6 | 181.0 |
| 沃素価 183.2 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4641 | 163.4 | — | 140.4 | 51.7 | 172.6 |
| | 〃 6 〃 | 1.4645 | 160.3 | 544 | 158.8 | 53.6 | 168.0 |

部分還元物より製造せる重合物の性狀（重合温度 200°C）

**Table 6.** Properties of polymer prepared from partially reduced squalen (Polymerized at 200°C)

| 試料とせる部分還元物の性狀 Properties of partially reduced squalene | 加熱条件 Heating condition (hrs) | 屈折率 $N_D^{40}$ Refractive index | 沃素価 Iodine value | 平均分子量 Average molecular weight | 粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt) 100°F | 210°F | 粘度指数 Viscosity index | 収量 Yield (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4838 Refractive index | 280°C 2hrs | 1.4949 | 239.6 | — | 591.3 | 65.1 | 84.4 | — |
| 沃素価 327.5 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4978 | 192.3 | — | 1780 | 88.0 | 21.9 | — |
| | 〃 6 〃 | 1.5075 | 172.3 | 615 | 2185 | 98.1 | 0.25 | 61 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4711 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4709 | 148.4 | — | 336 | 57.1 | 113.0 | — |
| 沃素価 286 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4756 | 128.6 | — | 461.3 | 60.0 | 90.2 | — |
| | 〃 6 〃 | 1.4832 | 108.6 | 605 | 471 | 60.2 | 88.2 | 66 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4630 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4612 | 151.5 | — | 238.8 | 47.2 | 66.3 | — |
| 沃素価 183.2 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4659 | 123.2 | — | 257.5 | 48.5 | 79.8 | — |
| | 〃 6 〃 | 1.4710 | 117.2 | 490 | 271.5 | 50.5 | 85.8 | 68 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4581 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4602 | 150.1 | — | 213.2 | 46.5 | 68.2 | — |
| 沃素価 169 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4642 | 128.2 | — | 242.7 | 47.3 | 73.3 | — |
| | 〃 6 〃 | 1.4674 | 113.4 | 480 | 259.5 | 48.8 | 88.1 | 71 |
| 屈折率 $N_D^{40}$ 1.4540 Refractive index | 〃 2 〃 | 1.4589 | 131.0 | — | 101.5 | 40.0 | 117.6 | — |
| 沃素価 149.6 Iodine value | 〃 4 〃 | 1.4623 | 129.5 | — | 118.7 | 42.0 | 128.0 | — |
| | 〃 6 〃 | 1.4646 | 100.5 | 460 | 136.5 | 43.5 | 124.0 | 74 |

16 %，精製椿油* 5 %を混合せるもの，時計油 No. 2 はスクアラン 81 %，重合還元物 14 %，精製椿油 5 %を混合せるものである。これら 2 種の時計油を現在時計会社で使用中の時計油メビース及びノボスターと比較した。結果を Table 7** に示す。Table 7 に見る如く，時計油 No. 1，No. 2 共に加熱による減量，

* 椿油を脱酸，脱色後等量の精製アセトンに溶解し，−18°C に一夜冷却し固体部を析出せしめ，濾別除去し，濾液よりアセトンを蒸溜除去せるもの。かくして得られた精製椿油を油性向上剤として使用した。

** 静止摩擦係数は曾田式油性試験器により測定した。

スクアランより製した時計油と市販時計油の性状

**Table 7.** Properties of watch oil prepared from squalane and commercial watch oil

| 試料 Sample | 30°C に於ける粘度 (レッドウッド秒) Viscosity (30°C) (Seconds by Redwood Viscosimeter) | | Viscosity** ratio | 静止摩擦係数* (μ) Static friction coefficient | 凝固点 (°C) Solidifying point | 酸価 Acid value | 沃素価 Iodine value | | 加熱減量 100°C 12時間(%) Heating loss at 100°C (12hrs) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | After heating | Before heating | | | | | 酸化前 Before oxidation | 酸化後 After oxidation | |
| ノボヌター Noboster | 283.1 | 374.9 | 1.32 | 0.18 | −21 | 2.37 | 73.6 | 55.5 | 4.35 |
| メビース Mebees | 274.9 | 289.5 | 1.05 | 0.15 | −26 | 0.92 | 72.1 | 70.7 | 0.28 |
| No. 1*** | 282.8 | 294.3 | 1.01 | 0.13 | −43 | 0 | 5.31 | 5.03 | 0.041 |
| No. 2**** | 270.8 | 282.2 | 1.04 | 0.13 | −47 | 0 | 5.50 | 5.25 | 0.043 |

* 油性=100−(μ×100)
* Oilness=100−(μ×100)
** Before heating/After heating
*** Squalane 79 %, Hydrogenated polymer 16 %, Purified camellia seed oil 5 %
**** 〃 81 %, 〃 14 %, 〃 5 %

粘度の変化は他のものに比し少く，油性も優れている。又 No. 1, No. 2 共に中央気象台測器課田村技官の行つた実地試験にも合格した。

## Ⅲ 摘 要

スクアレンを酸性白土を触媒とし重合せしめ，低沸点部を除去し，これを還元したもの（重合還元物）は安定な低粘度潤滑油の増粘剤として使用出来る。この重合還元物をスクアランに溶解したものに少量の精製椿油を加え，時計油を試製した。この試製油につき時計油の試験を行い，良結果が得られた。

終りに，油性測定に種々御便宜を与えて下さつた運輸省船舶試験所の稲見技官，時計油に就て実地試験を行つて下さつた中央気象台測器課の田村技官に厚く感謝する。

## 文 献

1) 辻本満丸： 東工試，**20**，1069 (1920).
2) 山口文之助・井戸文彦： 航研彙報，**48**，第223号 (1943).
3) 石川清一・染野亮子： 理研彙報，**25**，化 9 (1948).
4) 陳溪河・陳茂松・童逸修： 台湾水試月報，1～7，Vol. Ⅶ (1955).

# 水産物の油焼防止に関する研究—Ⅶ. BHT による新巻サケの油焼防止について

外山健三・山口典之・猿谷九万
(東京水産大学)

# The Protection Methed of Marine Products from Their Deterioration Due to the Oxidation of Oil—Ⅶ. The Protection of *Aramaki* (a sort of mildly salted salmon) by BHT from Their Deterioration Due to the Oxidation of Oil

Kenzo TOYAMA, Noriyuki YAMAGUCHI and Kuman SARUYA

It has been reported that 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresole (BHT) is an excellent antioxidant for oils and fatty foods[1,2], and that the substance is superior to BHA under certain circumstances[3].

In our experimental results of applying BHT to some marine products such as salted-and-dried fish, boiled-and-dried fish, or *Kairyo-aramaki* (a sort of salted salmon), this substance was found to be less effective in protecting the products from the oxidation deterioration than BHA. It may well be expected that the difference arises from relatively slow permeation of BHT into the oil.

Hereupon, we examined the effect of BHT-containing salt applied to *Aramaki* which is to be kept usually very long in contact with common salt. To be graded according to the efficacy, parallel experiments were also carried out with other commercial antioxidants, Sustane (BHA) and Linton C (isoamylgallate+citric acid). All the antioxdants were used according to the procedure previously described[6]. Their dosages in relation to common salt and to fish flesh are shown in Table 1.

Thus for *Aramaki* BHT has been proved, as expected, to be the most recommendable. No defect has been encountered throughout experiments. In practical use, the usage of BHT amounting to 0.0025%—0.005% of fish flesh will be sufficient. As for the Sastane, though its excess gave the products a yellow off-color in the abdominal part, it showed a good protecting effect if used at 0.0025% concentration. Linton C cannot be said to be usable since they cause violet off-color like propyl gallate[5].

2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresole (BHT) のすぐれた酸化防止効力に関しては油脂，ラードのみならず其他多脂性の食品について報告されており[1,2]，それらのあるものでは butylated hydroxyanisole (BHA) よりも勝ると報告されている[3]。ところが著者等の研究室において，これを塩乾品，煮干，改良新巻等に対して適用した結果によると，その油焼防止効力は案外低くＢＨＡにまさるとは思われない[4]。これはＢＨＴの油に対する溶解性が，ＢＨＡより低いために，酸化防止剤と原料魚の接触期間が短かい場合には充分な浸入が行なわれないためであろうと考えられる。従つて，この様な酸化防止剤の水産物における効果は，新巻サケの如く最初用いた塩蔵用塩を交換する事なく，そのまゝ長期に亘つて貯蔵する様なものにおいて，初めて期待されるのではなかろうかと考え，これまでの実験方法に従つて新巻サケについてＢＨＴの酸化防止効力を試験した。なお比較の為にこれと平行して Sustane (BHA) と Linton C (isoamylgallate+citric acid) について同様の試験を行つたので，その結果をここに報告する。

## 実　　験

### 試料及び供試酸化防止剤

**試料**：サケ，*Oncorhynchus keta*，北洋において漁獲直後の新鮮なものを使用した。Sustane 使用群は

1956 年 7 月 3 日受理

5月 24 日漁獲のもの，BHT 使用群は5月 27 日，Linton C 使用群は7月 30 日に漁獲したものを，何れも日魯漁業株式会社母船明晴丸で処理した。なお対照は各群の処理毎に調製した。

**酸化防止剤**

BHT：butylated hydroxytoluene 即ち 2, 6-di-*tert*-butyl-*p*-cresole 米国 U.O.P. 社製品

Sustane：butylated hydroxyanisole 即ち BHA. 米国 U.O.P. 社製品

Linton C：isoamylgallate 80 % と citric acid 20 % の混合物，吉富製薬株式会社製品

**酸化防止剤の塩に対する配合**

各酸化防止剤の一定量を予め研究室で少量の塩（全量の 1/20）とよく混合しておき，母船上で塩蔵する際計算量の普通の塩とよく混合して使用した．試験濃度は Table 1 に示す如くである．各酸化防止剤の試験は何れもこの濃度で行い，種類を示すために記号によつて BHT, Sustane, Linton C を区別した。

**Table 1.** The dosages of the antioxidants in relation to common salt and to the fish flesh (the values are common for the three antioxidants)

| No. of Sample | Antioxidant per cent. | |
|---|---|---|
| | in common salt | in fish flesh |
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0.004 (1/25000) | 0.00125 (1/80000) |
| 3 | 0.008 (1/12500) | 0.0025 (1/40000) |
| 4 | 0.016 (1/6250) | 0.005 (1/20000) |
| 5 | 0.032 (1/3125) | 0.01 (1/10000) |
| 6 | 0.064 (1/1563) | 0.02 (1/5000) |

**試験品の調製及び貯蔵**

鰓内臓等を除去したサケ各 10 貫を1群とし，これに前記の酸化防止剤配合塩を魚体重量の 25 %（用塩量の 20 %を腹塩，12 %を鰓塩，68 %を合塩として使用した）で処理し一昼夜気温に放置した後冷蔵艙（−8～−10°C）に貯蔵し，約1カ月後に陸揚げし以後引続いて −15°C の冷蔵庫中に貯蔵した．

**試験方法**

前記試験品を貯蔵3カ月後及び6カ月後に五官検査によつて外観，腹腔壁の色，シリビレの変色程度，臭等を検討した後，各群より任意に1尾ずつをとり出して，その腹腔壁部分（第Ⅳ報[5]第1図に示した部分2′, 3′）の油脂を前報[6]に準じて抽出し* その過酸化物価を測定した。

## 結 果 及 考 察

**1. 貯蔵3カ月後に於ける状態**

**対照群**：貯蔵条件が改良新巻の場合よりも良好な為に，油焼の徴候は殆んど認められなかつた．その油脂の過酸化物価は 2.4～5.2（cc-0.01 N-$Na_2S_2O_3$ soln./gr. oil. 以下同様）であつた．

**BHT 使用群**：油焼の徴候は認められない。各試料ともBHTの添加による変色其他五官によつて認められる変化は全然なかつた。その油脂の過酸化物価は 1.7～3.2 の範囲であつた．

**Sustane 使用群**：油焼の徴候は認められない。しかしながら Sustane を比較的高濃度に使用したもの，即ち魚体に対して 0.005 %～0.02 % のものは腹部に僅かに黄色を帯びて外観を損じていた。これは改良新巻の場合に認められたものと同様 Sustane の過剰によるものと思われる。Sustane を使用したものゝ油脂の過酸化物価は 1.7～3.1 であつた。

**Linton C 使用群**：油焼の徴候は認められなかつた。Linton C は没食子酸エステルを主成分とする処から，前報[5]の PG, EP 等と同様に製品に変色を与える事が危惧されていたが，果して 0.0025% 以上のものは腹部及び腹腔壁部分に異常な紫色を与える傾向が認められ，そのため 0.01 % 以上のものでは著しく商品価値を低下した．これらのものの油脂の過酸化物価は 1.3～3.2 であつた。

**2. 貯蔵6カ月後における状態**

**対照群**：何れも明らかに油焼の徴候が認められた。即ち腹部は黄色を帯び，腹腔壁の紅色度も減じ大部分のものはシリビレも黄色乃至褐色を呈していた。その油脂の過酸化物価は 13.5～19.0 であつた。

**BHT 使用群**：BHTを使用したものは何れも油焼其他による変色は全然認められず，腹腔壁の紅色度はBHTの濃度の増加に従つて鮮明になる傾向があり，表皮の光沢も良く油焼の徴候は全然認められなかつ

* sohxlet のバスの温度を 50°±2°C に保ち抽出時間を 4 時間に変更した。なお本法によつてもその粗脂肪の 85～90 % を抽出し得る事を知つた。

た。その油脂の過酸化物価は 2.6～3.5 で貯蔵3カ月後のそれと殆んど大差がなかつた。

**Sustane 使用群**：腹腔壁の紅色度が幾分減少している以外には，油焼の徴候は認められず一般に良好であつた。しかし Sustane の影響によると思われる腹部の黄変は依然として比較的高濃度の区分即ち魚体に対して 0.005％，0.01％ のものでは僅かに認められ，魚体に対し 0.02％ のものでは顕著であつた。これらのものの油脂の過酸化物価は 3.1～7.8 であり，貯蔵3カ月後のそれよりも幾分の増加が認められた。

**Linton C 使用群**：油焼による外観の変色や腹腔壁の褪色は低濃度の区分では認められたが，濃度の増加と共に少なくなつており，その油焼防止効果は明らかであつた。Linton C 自体によると思われる変色は貯蔵3カ月後におけるよりも幾分減少はしていたが，高濃度の区分即ち魚体に対して 0.01％ 以上のものでは依然として認められた。変色を無視し得る実用範囲内の区分のものについて，その油脂の過酸化物価を測定した処魚体に対し 0.005％ のものでは 5.7 であつたが，それ以下の濃度のものでは対照と同程度であつた。

**3. 適効濃度の判定**

以上の結果から実用上の適効濃度を判定すれば次の如くである。

**ＢＨＴ**：使用量の増加と効力の関係はそれほど明瞭ではなかつたが，研究の範囲内では濃度の大きいものほど一般に良好である。しかしながらその差は僅かであるから実用上，魚体に対し 0.0025～0.005％ の範囲にあれば充分であろう。製品に対する変色もなく始めに予想した通り，その油焼防止効力もすぐれており，新巻サケに対しては適当な酸化防止剤である事が判明した。

**Sustane**：酸化防止剤を含んだ塩と魚体との接触期間が改良新巻の場合よりも長いので適効濃度も改良新巻のそれよりも低い事が予想されたが，果して魚体に対し僅か 0.0025％ で充分と判定された。これをサケの腹腔壁部分について，その油脂に対する比率に換算してみると，脂肪含有量 10％ として，腹塩に含まれる Sustane だけで凡そ 0.014％ に相当するからラードに対する有効濃度の報告[3]から考えても，その効果は当然と云えよう。

魚体に対し 0.00125％ では効力も多少劣り，0.005％ 以上では製品の腹部に変色を起す可能性がある。新巻サケに対しての油焼防止効力はＢＨＴより幾分劣るように思われる。

**Linton C**：適効濃度は，当然製品に変色を与えない範囲内でなければならない。従つて魚体に対し 0.0025％ に抑えねばならず，この濃度では Linton C の効力を充分に発揮させる事は出来ない。従つて新巻サケの油焼防止には不適当である。

## 要　　約

ＢＨＴが油脂の酸化防止剤としてはすぐれているとの報告があるにかゝわらず，一般の水産物に対して余り効果が認められない事は，その油に対する溶解性が低いために短期間の貯蔵では油脂中の濃度が効力を発揮するまで上昇しないためであろうと考え，酸化防止剤と魚体との接触期間が長い新巻サケに使用した処，ＢＨＡと同等或はそれ以上の油焼防止効力を有するばかりでなく比較的高濃度においてもＢＨＡのように酸化防止剤自身による変色も起らず，その優秀性が確認された。なお Linton C は製品に紫色を与えるので新巻サケには不適当である。

本研究に際し，種々御援助を賜つた日魯漁業株式会社及び同社営業部阿部寧夫氏，北洋部谷正二氏，芝浦冷蔵庫竹内信一氏並びに母船塩蔵係員諸賢及び酸化防止剤 Sustane，BHT を供与された日本揮発油株式会社に深甚なる謝意を表する。

## 文　　献

1) Polister, B.H. and Mead, J.F.: *J. Agr Food Chem.*, **2**, 199 (1954).
2) Kraybill, H.R. and Dugan, J.R.Jr.: *J. Agr Food Chem*, **2**, 81—4 (1954).
3) Gearhart, W.M. and Stockey, B.N.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 386—90 (1955).
4) 猿谷九万他：未発表.
5) 外山健三，猿谷九万：本誌，**21**，248—52 (1955).
6) 外山健三，東地徹明，猿谷九万：本誌，**22**，198—201 (1956).

# 雑　　録

## ○関東在住役員会

日　時　　昭和三十一年九月二十八日
場　所　　東海区水産研究所
出席者　　田内森三郎他 27 名

### 議　題

1. 日本学術会議会員候補者推薦に関する開票

開票結果　一般，岡田弥一郎氏　化学，森　高次郎氏を推薦する事に決定，更に九州地方より富安行雄氏を推薦されたき申出あり，これも推薦する事に決定す。

2. 昭和 32 年度年会委員長決定の件

種々の都合上，早目は年会委員長を決定する方がよいとの議があり，前例にならい現関東支部長川田三郎氏を委員長に決定す。

3. 会計理事より会計内容の説明あり。

4. 学会事務所移転の件

東京水産大学において引受の承認あり。「但し久里浜にある学生の東京移転と見合つて行いたいから，少時待たれ度い（関根氏）」との発言あり，次回理事会迄に具体的決定することゝなる。

5. 学術会議員選挙有権者数の発表あり，次表の通り。

学術会議有権者登録審査結果

| | 今　回 | 前　回 |
|---|---|---|
| 水　産 | 811 | 700 |
| 農　経 | 491 | 447 |
| 農　工 | 1,519 | 1,320 |
| 畜　産 | 1,060 | 817 |
| 蚕　糸 | 1,516 | 1,639 |
| 農　学 | 2,438 | 1,916 |
| 農　化 | 2,110 | 1,817 |
| 林　学 | 3,310 | 2,733 |
| 計 | 13,246 | 11,591 |

水産有権者地区別数

| | |
|---|---|
| 北海道 | 117 |
| 東　北 | 246 |
| 関　東 | 65 |
| 中　部 | 62 |
| 近　畿 | 59 |
| 中国四国 | 133 |
| 九　州 | 129 |
| 計 | 811 |

6. 原子力シンポジウム（1957 年 1 月 13～15 日於東京）開催につき，日本学術会議原子力特別委員会より共催方申込あり，承知の旨。

7. 入会承認　普通会員 12 名，団体会員 1 名。

## ○九州支部秋期大会 9 月 23 日於唐津東高校

101 防腐剤に影響を与える魚体成分に関する研究第Ⅱ報　細菌培地としての鰯粘質物について
富安行雄○榎本則行（九大農）

102 ソルビン酸等の防腐効果について　増田　与○江平重男（西水研）

103 薬品使用による底魚類の保鮮効果について　篠山茂行○浜田七郎（西水研）

104 腐敗による魚肉中のビタミンの変化　○黒木俊一，津田　厚，米　康夫，富山哲夫（九大農）

105 煮干鰮の油焼に及ぼす温度の影響について　増田　与（西水研）

106 魚体中の揮発性カルボニル体の生成について　太田冬雄（鹿大水）

107 魚貝肉缶詰の内面変色について　山田紀作○田中瑞穂（西水研）

108 煉製品原料魚に関する研究—Ⅱ．漁獲直後に於ける底魚の肉質について　篠山茂行（西水研）
109 魚探機による底魚探知に関する実験　吉田百亮（古野電気）
110 電載漁法関連器材の実用化研究　捕鯨銛用電纜破断防止について　○黒木敏郎　奈良迫嘉一（鹿大水）
111 大型対称式回流水槽について第Ⅲ報　垂直速度分布調整用金網の利きと之に伴う水槽性能の改善　奈良迫嘉一（鹿大水）
201 ナマコの棲息と石礫との関係　稲並芳幸○西田隆英（佐水試）
202 九州西海域に於けるイワシ，アヂ，サバ類の餌料の相互関係について　山下秀夫（西水研）
203 九州西海域に於けるイワシ，アヂ，サバ類の生長と餌料の関係について　山下秀夫（西水研）
204 マアジの生態　若年マアジの灯下での行動　梶原　武（長大水）
205 マアジ *Trachurus japonicus* の消化曲線　青山恒雄（西水研）
206 鱗の脱落再生の原因に関する一考察特にレンコダイ *Taius tumifrons* について　青山恒雄（西水研）
207 マイワシ（シラス）の脊椎骨数について　真子　渺（西水研）
208 マグロ延縄漁具における釣鈎の深度別漁獲の相異について　盛田友弐（鹿大水）
209 戦後の東海，黄海の各水域におけるトロール漁獲物の季節及び年次変動について　真道重明（西水研）
210 大村湾漁業の基礎的研究—Ⅱ．えび漕網漁獲のハゼ類について　山田鉄雄（長大水）
211 九州産アサクサノリの生態特に夏ノリについて（予報）　右田清治（長大水）
212 アカカマスの卵発生と仔魚前期　庄島洋一（九大農）
213 マイワシ卵巣の組織学的所見　立石新吉（長大水）
214 農薬パラチオンに対するニホンアミ等の嫌忌性について　池末　弥（西水研浜試）
215 九州西岸域のプランクトンについて—Ⅰ．動植物プランクトンの一般的季節変化　榎本義正（西水研）
216 大村湾の浮游性端脚類について　入江春彦（長大水）
217 対馬漁場について　辻田時美（西水研）

昭和三十一年十月二十日 印刷
昭和三十一年十月二十五日 発行
第二十二巻 第六号
本号定価100円（送料別）

編集兼発行者　松江吉行
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
発行所　日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座　東京　59529番

印刷者　篠原収二
印刷所　東海出版印刷株式会社
発売所　東海出版印刷株式会社
東京都中野区江古田3の1223
電話中野(38)4101・9108

昭和30年発行 3大水産専門書

# 海洋漁業と淡水漁業

ROUNSE FELL
EVERHART FISHERY SCIENCE の完訳

佐藤猛郎訳　A5判 420頁　定価 1,000 円

水産技術者必携の新書とされる原著が入荷が少ないことと高価なために，広く利用し難いのは残念であつたが，ここにその完訳ができて原著の3分の1の価で刊行する。

理学博士　川本信之著

# 魚類生理学

A5判 320頁　定価 900 円

同じ著者の「魚類の生理」は，貴重な文献として再版を要望されていたが，その後 20 年の研究を加え，数段内容の充実した書物が出来た。
Ⅰ—生殖生理　Ⅱ—漁撈生理

理学博士　松原喜代松著

# 魚類の形態と検索

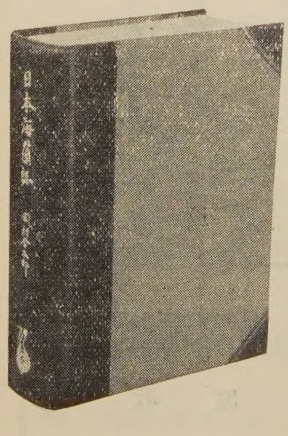
全3巻　A5版1,750頁　定価合計 7,000 円

本書について多くを語るよりも，著者が最近アメリカ魚類・爬虫類学会の外国名誉会員に東洋人として初めて列せられたことが，この本の価値を十分に示すものと思う。

東京神田
駿河台下　石崎書店　振替・東京 79048

本邦海藻学の宝典・復刊成る

# 日本海藻誌



理学博士　岡村金太郎著

定価 4500 円
—特価提供—
特価 4000 円
昭和31年11月30日マデ

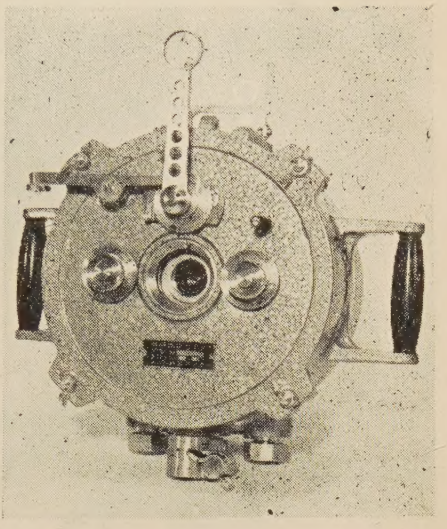
菊大三々判 1000 頁・背角皮・天金・函入・豪華本
本文特型 8 ポ横組・挿図472・特漉上質紙
口絵（コロタイプ図版）研究室に於ける著者の肖像

本邦海藻学の基礎を築き上げた斯界の大恩人岡村金太郎博士がその半世紀に亘る永き学的生涯を通じて研究を積み重ねた成果をこの一書に結晶せしめたものにして，納められた内容は我国沿岸に知られた1000有余の海藻を網羅し，これを族・科・属・種に分類して，その一々に詳細なる説明と検索表を附記し，更らに分布をも明記し，加えるに多数の克明な図版を配して，その理解をいよいよ便ならしめてある。実に至れり尽せりの懇切を極めた大著で我国海藻学の宝典である。苟も海藻に関心を有する方々にとつては必要欠くべからざる不朽の名著である。近き将来著者の後継者北海道大学教授山田幸男博士が，本書の時代より，今日までの成果を本書の追補として「続日本海藻誌」を公刊する予定と相俟つて，大方の切なる要望のもと本書を再び世に贈る！

内容見本進呈

内田老鶴圃
東京都中央区日本橋局区内
振替東京 6371番
電話 (66) 3394・6616番

# 科研·水中カメラ



この水中カメラは直径22 cm，高さ 16 cm の円筒形の耐蝕性軽金属の水密ケース内に35 mm判カメラおよびその附属部品が納めてあり，外部より絞り，距離の調整，フイルムの捲取りならびにシャッター押ボタンの操作が出来るようになつている。

なお必要に応じ光源としてフラッシュガンを備えシャッターと同調して発光させることができる。

またこの水中カメラは懸吊用附属装置を取付けて船上より遠隔制御により撮影することも出来る。重量は空気中で約 7 kg で，水中では潜水者が容易に使用できる程度の重さ約 0.9 kg になる。

価格 ¥ 155,000.00

**株式会社 科学研究所**

東京都文京区駒込上富士前町31

電話大塚(94) 1131 ~ 1139
6211(製品課直通)

---

**T.S.K** 鶴見精機製海洋調査観測用機器と航海計器

(揚上機)(測深儀) 航海用及調査用
(手　動) 250M ——550M 三種
(携帯用)(河川，湖沼，石油井用)
200M。T. S. 0. 0. 型 1/2 馬力
T.S. バッシサーモグラフ用電動捲上機 1.5馬力
(電　動) T.S, 0型　550M　2馬力
T.S. I型　1500M　2馬力
T.S. II型　3000M　3馬力
T.S. III型　3000M-5000M 5馬力及 10馬力
T.S. ヘビータイプ海洋調査用電動捲上機 15及30馬力
(自記験汐器)(水位計) 水圧式，フユース式，スチブンソン式
(採水器) ナンセン式，エクマン式，北原B号，ゴム二重筒表面採水器，T.S. トーメイ顚倒採水器(プラスチック製南日，岩宮式)
T.S. 精密採水器(水平型)
(T.S. 水深·水温記録計)(T.S. バッシサーモグラフ) 100M. 200M. 300M.
(顚倒寒暖計) 防圧，被圧，検定付
(油井用連装採水器)(蔵田氏噴井用点灯回転計)
(水色計) T.S. 水色計(南日式)
(傾角度盤) 深度更正表付
(採泥器) 2Mピストンコーアサンプラー，ドレッヂ，スナッパー式，岩宮式筒型
(プランクトン採集器) 表層，中層用，植物プランクトン用
元田，井上式垂直各層別採集器
中井，岩宮式曳航採集器(濾水計，デプスレコーダー付)中井式プランクトンネット用濾水計(発停装置付)
(深度計) 岩宮2号，6号
(流速計) エクマンメルツ式，プライス電音式
T.S. 自記流向流速計，港研数点流速記録計
T.S. 隔測流向流速記録計，南日式電管流速計
(波高計) T.S. 小型流速計(各層連装式)
(測程儀) 特許，運輸省型式承認済 T.S.-E型シップログ
T.S. サイドログ

◎ 其他の海洋調査観測器機
◎ T.S. ステアリングスタンド，テレグラフ
其他の航海計器

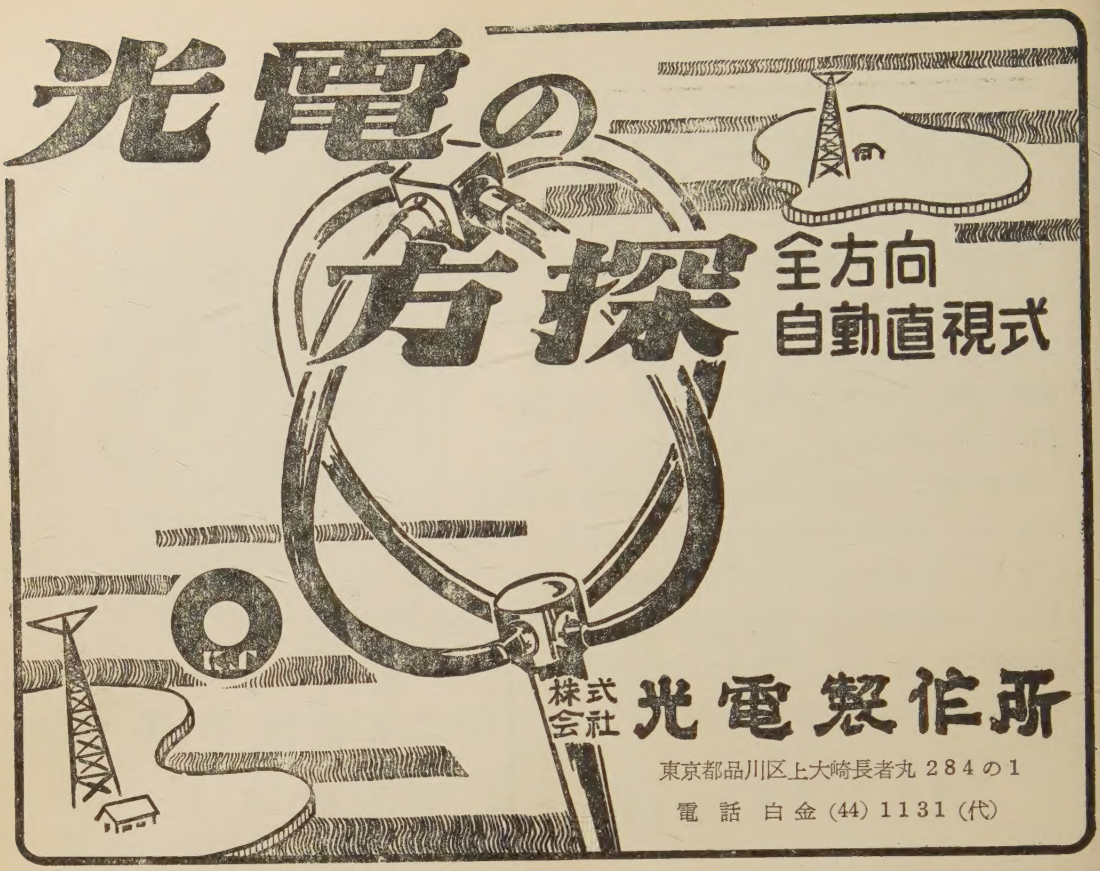
株式会社 **鶴見精機工作所**

本社及工場　横浜市鶴見区鶴見町 1506
電話 鶴見(5) 2022

出張所　東京都港区芝新橋二丁目三八番地　電話 芝(43) 6635番
神戸市生田区海岸通二丁目二四番地(株)岸計器製作所内
電話 元町 7998番
下関市西細江町(市民館内日本民衆産業(株)下関営業所内
電話 0045番
函館市末広町三四番地(械式会社本郷商店内)
電話 1584番　2447番

# 光電の魚探

全方向
自動直視式



株式会社 光電製作所

東京都品川区上大崎長者丸 284の1

電話 白金 (44) 1131 (代)

## 702型魚探機

専用魚探機

702 A/B 型……底曳トロール
蟹

702 C 型……鮭 鱒

海上電機株式會社

本社 東京都千代田区神田錦町 1—19
営業所 小樽・根室・八戸・塩釜・新潟
清水・神戸・宇和島・境・下関
福岡・長崎・鹿児島

竹村嘉夫著

研究者のための

# 寫眞技法

近刊

B5判 50頁
価 ¥100 〒16

売捌所 丸善株式会社

科学文献普及会の事業内容

文献複写(年代雑誌の種類不問入手可能)
英文タイプ印刷, 抄録雑誌の発行
その他案内書御覧下さい (〒8)

科学文献普及会

東京中央局私書函310号 振替東京65385